ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

BAND 128

MIT 76 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1927
PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 128.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Juli 1927.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im August 1927.

Bücherschau.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben 30. August 1927. Seite

Bücherschau.

Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Lösungskräfte und des elektrolytischen Ionenzustandes. I.

Von

Karl Fredenhagen.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 27.)

Inhalt.

1. Die elektrolytischen Spannungsreihen gegen H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, NH_3, HF und HCN in flüssigem Zustande. — 2. Die elektrolytischen Lösungszahlen als Funktionen der in dem Lösungsmittel wirksamen Binnenkräfte und der Verwandtschaften der Elemente zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels. (Thermodynamische Schlussfolgerungen.) — 3. Die elektrolytischen Lösungszahlen als Funktionen der Verwandtschaften der Elemente zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels. Prüfung an den Spannungsreihen gegen H_2O, CH_3OH, NH_3, HF, HCN. — 4. Der kontinuierliche Übergang aus dem neutralen in den Ionenzustand und der Zusammenhang zwischen der neutralen Dissoziation einer Verbindung in der Gasphase und ihrer Ionendissoziation in der Flüssigkeitsphase. — 5. Die praktisch vollständige Dissoziation der Neutralsalze. — 6. Die Änderung der elektrolytischen Dissoziation mit der Temperatur. — 7. Die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz. — 8. Zusammenfassung.

1. Die elektrolytischen Spannungsreihen gegen H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, NH_3, HF und HCN in flüssigem Zustande.

Über die Abhängigkeit der elektrolytischen Lösungstensionen und damit der Spannungsreihen von der Natur des Lösungsmittels führt W. Nernst[1]) das folgende aus:

„Der Umstand, dass bei der Auflösung von Metallen in Ionenform offenbar ähnliche Kräfte mitwirken, wie auch bei der gewöhnlichen Auflösung, beweist von vornherein, dass die elektrolytische Lösungstension mit der Natur des Lösungsmittels sich notwendig ändern muss; es ist schwer verständlich, dass diese ganz selbstverständliche Konsequenz wiederholt übersehen werden konnte. Natürlich wirken ausserdem noch sicherlich, da es sich eben um die Auflösung von Ionen handelt, elektrostatische Kräfte mit; wahrscheinlich überwiegen diese meistens so sehr, dass der Einfluss des Lösungsmittels als solchem dagegen zurücktritt, natürlich aber nicht seine dielektrische Wirkung."

[1]) Theoretische Chemie, 11. bis 15. Auflage, 1926, S. 877.

Sackur[1]) zog aus den Messungen von Carrara und D'Agostini[2]) über die Spannungsreihen einiger Metalle gegen Lösungen ihrer Salze in Wasser und Methylalkohol den Schluss, dass nicht die absoluten Werte der Lösungsdrucke, wohl aber ihre relativen Werte, d. h. ihre Verhältnisse und somit ihre Reihenfolge in der Spannungsreihe vom Lösungsmittel unabhängig sind. Zu dem gleichen Schluss, nur in noch bestimmterer Form, kommt R. Abegg auf Grund von Messungen von ihm und Neustadt[3]) über die Normalpotentiale einer grösseren Anzahl von Metallen in Methyl- und Äthylalkohol. Er geht von dem von ihm vertretenen Gedanken aus, dass die Affinitäten der Elemente zum Elektron ihr gesamtes chemisches Verhalten beherrschen und folgert daraus als fast selbstverständliches Postulat die Unabhängigkeit der elektrolytischen Spannungsreihen vom Lösungsmittel und zwar in dem Sinne, dass nicht nur die Reihenfolge, sondern auch das Verhältnis der Lösungstensionen der Elemente vom Lösungsmittel unabhängig ist. Neustadt[4]) hat später noch die Normalpotentiale von Chlor, Brom und Jod in Methyl- und Äthylalkohol gemessen mit einem Ergebnis, das dem von Abegg und ihm bezüglich der Normalpotentiale der Metalle durchaus entspricht. Mit den Alkoholen beschäftigt sich noch eine Anzahl von weiteren Arbeiten, die im wesentlichen zu den gleichen Schlüssen führen, und die in den beiden nachstehend erwähnten Werken zusammengestellt sind.

Zusammenfassend kann man bezüglich der Spannungsreihen der Elemente gegen Wasser und die niederen Alkohole sagen, dass die elektrolytischen Lösungstensionen gegen die Alkohole zwar geringer sind als gegen Wasser, dass aber, soweit die Elemente bisher untersucht sind, keine Überschneidungen dieser Spannungsreihen vorkommen.

Das über diese Fragen noch weiter vorliegende, auch andere Lösungsmittel betreffende Material ist in der kürzeren, aber sehr übersichtlichen Arbeit von R. Müller „Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen“[5]) und vor allem in dem erschöpfenden Handbuch von P. Walden „Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen“[6]) zusammengestellt.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 387 (1905).

[2]) Gaz. Chim. Stat. **351**, 132 (1905).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 486 (1909).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 866 (1910).

[5]) Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chem.-techn. Vorträge. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1910.

[6]) Handbuch der angew. physikal. Chemie, Band XIII. Verlag Joh. Ambr. Barth, Leipzig, 1924.

Ich verweise auf diese ausführlichen Zusammenstellungen und hebe hier nur hervor, dass aus den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen von den auf diesem Gebiet tätigen Forschern ziemlich übereinstimmend der Schluss gezogen wird, dass die Spannungsreihen gegen nichtwässerige Lösungsmittel jedenfalls nicht beträchtlich von der Wasserspannungsreihe abweichen[1]).

Auf Grund von Überlegungen, welche ich schon früher veröffentlicht habe[2]), bin ich zu der Ansicht gelangt, dass die Ähnlichkeit der Wasserspannungsreihe mit den Spannungsreihen gegen die Alkohole in der Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens dieser Lösungsmittel bedingt ist, worauf ich im nächsten Abschnitt noch näher eingehen werde, dass man aber zu ganz abweichenden Resultaten kommen müsste, wenn man die Spannungsreihen gegen chemisch sehr verschiedene Lösungsmittel, wie gegen NH_3, gegen HF und gegen HCN, untersuchen würde.

Da die Ausführung direkter Messungen elektrolytischer Potentiale gegen diese Lösungsmittel zur Zeit noch auf Schwierigkeiten stösst, so benutzte ich ein indirektes Verfahren, das schon Neustadt in seiner zuletzt erwähnten Arbeit über die Bestimmung der Normalpotentiale von Chlor, Brom und Jod benutzte, nämlich die Berechnung dieser Potentiale aus den Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen.

Liegen gesättigte Lösungen desselben Salzes in zwei verschiedenen Lösungsmitteln vor, so müssen die Zersetzungsspannungen dieser Lösungen einander gleich sein.

Handelt es sich z. B. um gesättigte Lösungen des aus zwei einwertigen Bestandteilen zusammengesetzten Salzes (BS) in den beiden Lösungsmitteln 1 und 2, so muss die Gleichung gelten:

$$RT \ln \frac{P_1(B)}{c_1(\overset{+}{B})} + RT \ln \frac{P_1(S)}{c_1(\overset{-}{S})} = RT \ln \frac{P_2(B)}{c_2(\overset{+}{B})} + RT \ln \frac{P_2(S)}{c_2(\overset{-}{S})}$$

oder:

$$\frac{P_1(B) \cdot P_1(S)}{c_1(\overset{+}{B}) \cdot c_1(\overset{-}{S})} = \frac{P_2(B) \cdot P_2(S)}{c_2(\overset{+}{B}) \cdot c_2(\overset{-}{S})}.$$

In diesen Gleichungen bedeuten $P_1(B)$ und $P_2(B)$ die elektrolytischen Lösungstensionen des Elementes B im Lösungsmittel 1 und im Lösungsmittel 2, und $P_1(S)$ und $P_2(S)$ die entsprechenden Lösungstensionen

[1]) Siehe z. B. A. Eucken: Grundriss der physikal. Chemie. II. Auflage. Leipzig 1924, S. 271.

[2]) Ann. d. Physik **17**, 285 und 323 (1905); Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 496 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 38 (1921).

des Elementes S. Die Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen sind mit $c_1(\overset{+}{B})$, $c_2(\overset{+}{B})$ und $c_1(\overset{-}{S})$, $c_2(\overset{-}{S})$ bezeichnet.

Setzt man

$$\frac{P_1(B)}{c_1(\overset{+}{B})} = \frac{P_2(B)}{c_2(\overset{+}{B})} = 1 \text{ für } c_1(\overset{+}{B}) = 1 \text{ und } c_2(\overset{+}{B}) = 1,$$

oder mit anderen Worten, nimmt man als Bezugselektrode in jedem Lösungsmittel eine Elektrode des Elementes B in normaler Ionenkonzentration, dann ist:

$$\frac{P_1(S)}{P_2(S)} = \frac{c_1(\overset{+}{B}) \cdot c_1(\overset{-}{S})}{c_2(\overset{+}{B}) \cdot c_2(\overset{-}{S})} = \left(\frac{c_1(\overset{-}{S})}{c_2(\overset{-}{S})}\right)^2.$$

Bezeichnet man weiter die auf die gleiche Bezugselektrode bezogenen Normalpotentiale des Elementes S in den verschiedenen Lösungsmitteln mit $\varepsilon_1(S)$ und $\varepsilon_2(S)$, so ist

$$\varepsilon_1(S) - \varepsilon_2(S) = RT \ln \left(\frac{c_1(\overset{-}{S})}{c_2(\overset{-}{S})}\right)^2.$$

Zur Bestimmung der auf gleiche Bezugselektroden bezogenen Normalpotentiale der Elemente in den verschiedenen Lösungsmitteln ist es also nur nötig, die Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen ihrer Salze zu bestimmen. Die Ergebnisse einer Reihe von Messungen, deren Einzelheiten an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, seien in folgendem mitgeteilt.

Zur Vereinfachung der Darstellung werde ich im folgenden diejenigen Verbindungen, welche im flüssigen und chemisch möglichst reinen Zustande als elektrochemisches Lösungsmittel untersucht werden sollen, in zwei Striche einschliessen. $[NH_3]$ bedeutet also, dass flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel dient.

Messungen in flüssigem Ammoniak.

Über $[NH_3]$ als elektrochemisches Lösungsmittel liegt eine Reihe von ausgezeichneten Arbeiten vor. Ich erwähne hier nur die Arbeit von K. Frenzel[1] und die zahlreichen sehr sorgfältigen Arbeiten der amerikanischen Forscher Franklin, Krauss und Cady[2].

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 477 (1900).

2) Amer. Chem. Journ. **23**, 277 (1900); Franklin und Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 191 (1905); Franklin und Cady, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 499 (1904); Krauss und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1315 (1913).

Tabelle 1. **Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen in Mol pro Liter.**

	In NH_3			In H_2O
	c_{-65°	c_{-35°	c_{+20°	c_{+20°
$AgNO_3$	> 3	> 3	> 3	> 3
AgJ	> 3	> 3	> 3	$1.0 \cdot 10^{-8}$
$AgBr$	$< 1.1 \cdot 10^{-2}$	$< 1.0 \cdot 10^{-2}$	$< 1.0 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$
$AgCl$	$< 3.14 \cdot 10^{-3}$	$< 3.22 \cdot 10^{-3}$	$< 3.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
AgF	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	> 3
KJ	> 3	> 3	> 3	> 3
KBr	$< 1.7 \cdot 10^{-1}$	$< 1.55 \cdot 10^{-1}$	$< 1.5 \cdot 10^{-1}$	> 3
KCl	$< 6.7 \cdot 10^{-3}$	$< 5.9 \cdot 10^{-3}$	$< 5.3 \cdot 10^{-3}$	> 3
KF	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	> 3
KOH	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	> 10
NH_4F	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	> 3
LiF	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1}$

Letztere Forscher haben ausser mehr qualitativen Untersuchungen der Löslichkeiten zahlreicher Salze auch Überführungszahlen und Wanderungsgeschwindigkeiten einer Reihe von Ionen bestimmt. Eines der bemerkenswertesten Ergebnisse ihrer Arbeiten ist die Feststellung, dass die Löslichkeiten der Silberhalogenide in $[NH_3]$ eine umgekehrte Reihenfolge haben als in $[H_2O]$. Es musste also von Interesse sein, die Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen der Silberhalogenide in $[NH_3]$ quantitativ zu bestimmen und dann mit Hilfe der bekannten Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen dieser Salze in $[H_2O]$ in der vorhin angegebenen Weise das Verhältnis der elektrolytischen Lösungstensionen der Halogenide in $[H_2O]$ und $[NH_3]$ bezogen auf die Normalsilberelektrode zu bestimmen. Da von den genannten amerikanischen Forschern, wie schon erwähnt, auch Überführungszahlen und Wanderungsgeschwindigkeiten einer Anzahl von Ionen bestimmt sind, so wurde versucht, die Ionenkonzentrationen aus Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Zu dem Zweck wurden die Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen der in Tabelle 1 angegebenen Salze bei — 65° und — 35° sowie die Temperaturkoeffizienten der Wanderungsgeschwindigkeiten — aus Viskositätsmessungen — bestimmt, und hieraus die Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen berechnet. Hierbei wurde die Voraussetzung gemacht, dass die gemessenen Leitfähigkeiten nur von den primären Zerfallionen der gelösten Salze, also nicht von irgendwelchen Komplexionen herrühren. Trifft diese Voraussetzung nicht zu, so folgt daraus, das die Konzentrationen der Primärionen mehr oder weniger

kleiner sind als die in den Tabellen angegebenen Zahlen, und dass dementsprechend auch die aus ihnen errechneten Werte der elektrolytischen Lösungstensionen korrigiert werden müssen.

Bei der Bestimmung der Ionenkonzentration der schwer löslichen Salze nach der Leitfähigkeitsmethode treten die bekannten Schwierigkeiten auf. Es ist schwierig, immer ein Lösungsmittel von völlig definierter Eigenleitfähigkeit zur Anwendung zu bringen, und man kann deshalb nur schwer entscheiden, mit welchem Betrag man die Eigenleitfähigkeit des Ammoniaks in Rechnung setzen muss. Bei Konzentrationen in der Grössenordnung unter 10^{-5} ist es ausserdem schwierig, zu sagen, ob die erzielten Leitfähigkeiten von dem Salz selbst oder von irgendwelchen Verunreinigungen herrühren. Dies gilt auch bezüglich der Leitfähigkeit, welche das reine Ammoniak durch Zusatz geringer Wasserspuren erhält. Es lässt sich zwar reines Ammoniak mit einer Leitfähigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ herstellen, aber es wird nur durch äusserst sorgfältige Messungen, wie wir sie bisher nicht haben durchführen können, möglich sein, zu entscheiden, ob und wie weit die Leitfähigkeitssteigerungen, welche beim Zusetzen von Wasserspuren entstehen, wirklich vom Wasser oder von irgendwelchen Verunreinigungen herrühren. Auf Grund der von uns bisher ausgeführten Messungen folgt jedenfalls, dass die Leitfähigkeitsmethode für die Ionenkonzentrationen gesättigter Lösungen von AgF, KF, NH_4F und LiF sowie von KOH in $[NH_3]$ zu Werten führt, welche unter 10^{-5} Mol/Liter liegen.

In Tabelle 1 sind die aus Leitfähigkeitsmessungen, welche Herr Krieghoff auf meine Veranlassung durchgeführt hat, berechneten Sättigungskonzentrationen einiger Salze zusammengestellt. Spalte 1 und 2 enthalten die für -65° und -35° C gemessenen Werte, Spalte 3 die für 20° extrapolierten und Spalte 4 die für Wasser von 20° gefundenen Sättigungskonzentrationen. In der Tabelle sind auch einige solche Salze aufgenommen, bei denen wegen zu grosser Löslichkeiten die Leitfähigkeitsmethode versagen musste, wie z. B. beim Silbernitrat und Silberjodid in $[NH_3]$, und beim Silbernitrat und Silberfluorid in $[H_2O]$.

Bei diesen und einigen anderen Salzen, bei denen die Sättigung bei mehr als 5fach normaler Lösung noch nicht erreicht ist, wurde die Ionenkonzentration grösser als 3 gesetzt. Die wahren Werte werden wir hier erst einsetzen können, wenn wir die Gesetze der konzentrierten Lösungen besser beherrschen.

Tabelle 2 enthält in Spalte 1 die aus den Sättigungskonzentrationen berechneten Verhältnisse der elektrolytischen Lösungstensionen der be-

treffenden Anionen in $[H_2O]$ und in $[NH_3]$. Spalte 2 enthält die Differenzen der Normalpotentiale des betreffenden Anions gegen $[H_2O]$ und gegen $[NH_3]$ bezogen auf die Normalelektrode des zugehörigen Kations.

Tabelle 2.

	$\frac{P_{S(H_2O)}}{P_{S(NH_3)}} = \left(\frac{c_{S(H_2O)}}{c_{S(NH_3)}}\right)^2$	$\varepsilon_{S(H_2O)} - \varepsilon_{S(HN_3)}$
$AgNO_3$	~ 1	0
AgJ	$< 1{\cdot}0 \cdot 10^{-17}$	$< -0{\cdot}99$
$AgBr$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-9}$	$-0{\cdot}50$
$AgCl$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$-0{\cdot}29$
AgF	$> 9 \cdot 10^{10}$	$> +0{\cdot}63$
KJ	~ 1	0
KBr	$4 \cdot 10^{2}$	$+0{\cdot}15$
KCl	$3{\cdot}3 \cdot 10^{5}$	$+0{\cdot}32$
KF	$> 9 \cdot 10^{10}$	$> +0{\cdot}63$
KOH	$> 1 \cdot 10^{12}$	$> +0{\cdot}70$
NH_4F	$> 9 \cdot 10^{10}$	$> +0{\cdot}63$
LiF	$> 1 \cdot 10^{8}$	$> +0{\cdot}46$

Es wurde schon erwähnt, dass die aus diesen Messungen berechneten Verhältnisse der elektrolytischen Lösungstensionen keinen Anspruch machen können, die wahren Verhältnisse zu ergeben, weil die nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Ionenkonzentrationen nur obere Grenzwerte angeben und die wahren Sättigungskonzentrationen erheblich niedriger liegen können.

Ich habe deshalb Herrn von Freytag-Loringhoven veranlasst, die Sättigungsionenkonzentrationen mit Hilfe von Konzentrationsketten zu bestimmen. Es wurden die in Tabelle 3 angeführten Ketten bei -75° gemessen und hierbei die unter den einzelnen Ketten ver-

Tabelle 3.

$Ag \mid 0{\cdot}1$ norm. $AgNO_3 \mid 0{\cdot}1$ norm. $AgJ \mid Ag$
$\longleftarrow$
0·00 Volt

$Ag \mid 0{\cdot}1$ norm. $AgNO_3 \mid AgBr$ ges. $\mid Ag$
$\longleftarrow$
0·103 Volt

$Ag \mid 0{\cdot}1$ norm. $AgNO_3 \mid AgCl$ ges. $\mid Ag$
$\longleftarrow$
0·234 Volt

$Ag \mid 0{\cdot}1$ norm. $AgNO_3 \mid AgF$ ges. $\mid Ag$
$\longleftarrow$
0·510 Volt.

zeichneten Potentialdifferenzen bestimmt. Versuche, die elektromotorischen Kräfte der gleichen Ketten auch bei höheren Temperaturen zu bestimmen, versagten, weil die verwandten Diaphragmen bei höheren Temperaturen zu durchlässig waren und es nicht mehr möglich war, konstante Potentialdifferenzen zu erhalten. Kurz nach der Zusammenstellung der Ketten waren die Potentialdifferenzen am grössten und sanken dann ziemlich schnell herab. Ein Zeichen, dass Diffusionen zwischen den beiden Elektrodenflüssigkeiten eintraten. Aus den gemessenen Potentialdifferenzen kann man die Sättigungskonzentrationen der Silberhalogenide berechnen, wenn man die Silberionenkonzentration in der $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung kennt. Auf Grund der Messungen von Franklin[1]) wurde der Dissoziationsgrad in der $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung zu 0·38 angesetzt.

Diesen Messungen haftet noch eine Fehlerquelle an, welche darin liegt, dass es nicht sicher ist, dass in den gesättigten Lösungen der schwer löslichen Silberhalogenide die Konzentrationen der Silberionen und der betreffenden Halogenionen einander gleich sind. Da wir aber bisher kein Fluorsalz kennen, das in Ammoniak eine eindeutig messbare Ionenkonzentration gibt, so konnte dieser Fehler nicht beseitigt werden. Immerhin wurde festgestellt, dass z. B. im Falle der Konzentrationskette mit Silberfluorid die Potentialdifferenz noch um etwa 0·04 Volt ansteigt, wenn man Ammoniumfluorid, das, wie schon vorhin erwähnt, ebenfalls praktisch unlöslich ist, zu der Silberfluoridlösung hinzusetzte.

Sieht man von dieser Fehlerquelle ab, setzt also die Konzentration der Silberionen gleich der Konzentration der betreffenden Halogenionen, so ergeben sich die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte.

Tabelle 4.

	$c_{(Ag^+)}$	$\frac{P_{S(H_2O)}}{P_{S(NH_3)}} = \left(\frac{c_{S(H_2O)}}{c_{S(NH_3)}}\right)^2$	$\varepsilon_{S(H_2O)} - \varepsilon_{S(NH_3)}$
AgJ	> 3	$< 1{\cdot}0 \cdot 10^{-17}$	$< -0{\cdot}99$ Volt
AgBr	$8{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$-0{\cdot}27$ „
AgCl	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	$8{\cdot}4 \cdot 10^{4}$	$+0{\cdot}29$ „
AgF	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-15}$	$> 6{\cdot}2 \cdot 10^{29}$	$> +1{\cdot}73$ „

In Spalte 1 enthält diese Tabelle die aus den Potentialdifferenzen berechneten Sättigungskonzentrationen bei — 75°. Da es bisher nicht möglich war, diese Sättigungskonzentrationen auch bei höheren Tem-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 288 (1909).

peraturen zu bestimmen, so wurde von der Anbringung eines Temperaturkoeffizienten abgesehen, zumal derselbe wahrscheinlich nicht erheblich gewesen wäre. Aus diesen Sättigungskonzentrationen wurde in Spalte 2 das Verhältnis der elektrolytischen Lösungstensionen gegen $[H_2O]$ und $[NH_3]$ und in Spalte 3 die Potentialdifferenzen der Normalelektrode der betreffenden Halogene gegen $[H_2O]$ und gegen $[NH_3]$ bezogen auf die Silberelektrode berechnet.

Die sich hieraus ergebenden Unterschiede in dem Verhalten der Halogene gegen $[H_2O]$ und $[NH_3]$ sind erheblich gegen die Werte verschoben, welche sich aus der Leitfähigkeitsmethode ergeben. Es ist wahrscheinlich, dass die aus den Konzentrationsketten resultierenden Ergebnisse dem wahren Wert am nächsten kommen, da die wahren Sättigungsionenkonzentrationen kleiner sind als die aus den Leitfähigkeiten berechneten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass auf Grund der vorliegenden Messungen die Normalpotentiale der Halogene gegen $[NH_3]$ den in Tabelle 5 zusammengestellten Werten nahe entsprechen dürften, und dass der (NO_3)-Gruppe eine noch grössere Lösungstension gegen $[NH_3]$ als dem Jod, der (OH)-Gruppe, aber eine etwa ebenso kleine als dem Fluor zuzuschreiben ist.

Tabelle 5.

	ε_S
J	+ 1·51 Volt
Br	+ 1·26 „
Cl	+ 1·06 „
F	+ 0·77 „

Aus den Messungen folgt also, dass die elektrolytische Lösungstension der NO_3-Gruppe gegen $[H_2O]$ und $[NH_3]$ ungefähr dieselbe ist. Die elektrolytische Lösungstension des Jods ist dagegen gegen $[NH_3]$ sehr viel grösser, die des Fluors andererseits sehr viel kleiner als die entsprechenden elektrolytischen Lösungstensionen gegen $[H_2O]$. Letzteres gilt auch für die Hydroxylgruppe, für die sich voraussichtlich ein noch erheblich kleinerer Wert ergeben würde, wenn man hier ebenfalls Messungen mit Konzentrationsketten durchführen würde. Zwischen Jod und Fluor stehen Brom und Chlor und zwar in dem Sinne, dass die elektrolytische Lösungstension gegen $[NH_3]$ in der Reihenfolge vom Jod zum Fluor abnimmt.

Was die Kationen bildenden Elemente, also die Metalle anbetrifft, so kann man auf Grund der bisher vorliegenden Messungen folgendes sagen:

Die elektrolytischen Lösungstensionen auch der Alkalimetalle sind gegen $[NH_3]$ sehr viel kleiner als gegen $[H_2O]$. Die Sättigungskonzentrationen der Lösungen ihrer Salze werden merklich nur durch die elektrolytischen Lösungstensionen der betreffenden Anionen bestimmt. Überschneidungen der Spannungsreihen gegen $[H_2O]$ und $[NH_3]$ scheinen jedoch auch hier aufzutreten, wenn auch vielleicht nicht in so grossem Masse als bei den Anionen. So z. B. scheint das Silber gegen $[NH_3]$ eine merklich grössere elektrolytische Lösungstension zu haben als gegen $[H_2O]$. Zu weiteren Schlüssen reichen die vorliegenden Messungen noch nicht aus.

Messungen in flüssigem Fluorwasserstoff[1].

Für die Reindarstellung dieses Lösungsmittels waren grössere Vorarbeiten zu leisten. Ältere Angaben gehen zwar dahin, dass $[HF]$ ein Nichtleiter sei, aber die einzigen Zahlenangaben, welche wir in der Literatur gefunden haben, die von Hill und Sirkar[2], gehen dahin, dass wasserfreier Fluorwasserstoff bei 0° ein spezifisches Leitvermögen von $269{\cdot}9 \,.\, 10^{-4}$ besitzt. In einem Lösungsmittel von dieser grossen Leitfähigkeit würden Löslichkeitsbestimmungen nach der Leitfähigkeitsmethode kaum ausführbar sein. Es fragt sich nun, ob der von Hill und Sirkar gemessene Wert wirklich die Eigenleitfähigkeit des $[HF]$ darstellt, oder ob diese grosse Leitfähigkeit durch Verunreinigungen verursacht ist.

Da Hill und Sirkar nach dem Vorgang von Frémy und Moissan den $[HF]$ durch Erhitzen von Kaliumbifluorid darstellten, kämen als Verunreinigungen u. a. mitgerissenes Kaliumfluorid und auch Wasser in Frage. Das Destillat, mit dem Hill und Sirkar arbeiteten, hinterliess jedoch keinen Verdampfungsrückstand. Die für ein reines Lösungsmittel ungewöhnlich grosse Leitfähigkeit konnte also nicht durch Kaliumfluorid verursacht sein. Es lag näher, in der Anwesenheit kleiner Wassermengen die Ursache der grossen Leitfähigkeit zu suchen. Hierfür sprachen auch folgende Gründe:

Es ist einerseits schon bekannt, dass Wasser in $[HF]$ eine grosse Leitfähigkeit zeigt, und es ist andererseits zu erwarten, dass Wasserdampf von $[HF]$ sehr begierig aufgenommen wird. Man kann annehmen, dass der Partialdruck des in $[HF]$ gelösten Wassers etwa von derselben

---

[1]) Die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche habe ich mit Ausnahme der von Herrn Dahmlos ausgeführten Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten gemeinsam mit Herrn G. Cadenbach ausgeführt.

[2]) Proc. Roy. Soc. **83**, 142 (1910).

Grössenordnung sein wird, wie der von Fluorwasserstoff über einer sehr verdünnten Lösung dieses Gases in $[H_2O]$, oder da diese Zahlenwerte noch nicht bekannt sind, etwa wie der von Chlorwasserstoff über einer entsprechend verdünnten *HCl*-Lösung in $[H_2O]$.

Der Partialdruck des Chlorwasserstoffs über normaler wässeriger Salzsäure beträgt bei 25° etwa $2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$, und über einer 0·01 norm. Lösung nur etwa $3{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ mm[1]).

Wenn der Partialdruck des Wasserdampfes über Lösungen von H_2O in $[HF]$ auch nur ähnlicher Grössenordnung wäre, so müsste man äusserste Massnahmen zur Trocknung der mit der $[HF]$ in Berührung gelangenden Luft und der verwandten Gefässe anwenden, um zu einer einigermassen wasserfreien Flussäure zu gelangen.

Wir richteten daher unsere Apparatur von vornherein in der Weise ein, dass die Leitfähigkeitsgefässe und Retorten durch Erwärmen und durch langsam strömende, über PO_2 geleitete Luft getrocknet und gegen die Atmosphäre abgeschlossen waren.

Das Kaliumbifluorid wurde möglichst vollkommen getrocknet wie es u. a. auch schon Ruff angegeben hat[2]). Auf diese Weise gelang es, die Leitfähigkeit des $[HF]$ auf den 10. bis 20. Teil des von Hill und Sirkar angegebenen Wertes zu verringern. Bei Beobachtung der Leitfähigkeit des von dem scharf getrockneten Kaliumbifluorid abdestillierten $[HF]$ in einem Durchlaufgefäss zeigt sich, dass zu Beginn der Destillation eine Säure mit grösserer Leitfähigkeit abdestillierte. Ein erheblicher Teil des Destillats bis zu einem Drittel der Gesamtmenge wurde daher verworfen. Wir beobachteten auch, dass die Leitfähigkeit der im weiteren Verlauf der Destillation übergehenden Flusssäure ziemlich unabhängig davon war, ob das Kaliumbifluorid scharf oder nur schwach getrocknet worden war. Man darf wohl annehmen, dass die Bifluoridschmelze ebenfalls ein grosses Lösungsvermögen für Wasser hat und dieses nur sehr langsam abgibt. Als Gefässmaterial verwandten wir Platin oder auch Silber, nicht aber Kupfer, da dieses gegenüber dem Silber den Nachteil hat, dass es sich mit dem Luftsauerstoff oxydiert und sich das Oxyd mit Fluorwasserstoff zu *CuF* und Wasser umsetzt. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln gelang es, eine Säure von einem spezifischen Leitvermögen von etwa $15{\cdot}10^{-4}$ bei 0° herzustellen.

Um die Leitfähigkeit noch weiter zu verringern, wurde der Fluorwasserstoff zunächst in einer Retorte kondensiert, in der sich eine

---

[1]) Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2601 (1917).

[2]) Otto Ruff: „Die Chemie des Fluors" (Julius Springer, Berlin 1920).

kleine Menge scharf geglühtes Kaliumfluorid befand, und von diesem wieder abdestilliert. Diesem Verfahren lag folgender Gedanke zugrunde: Wenn man vor die Aufgabe gestellt ist, aus einer Fluorwasserstofflösung in $[H_2O]$ reines Wasser abzudestillieren, so wird man die Flusssäure durch Kaliumhydroxyd neutralisieren und damit den Partialdruck des freien Fluorwasserstoffs über der Lösung stark herabsetzen. Wenn man annimmt, dass in $[HF]$ das gelöste Wasser sehr weitgehend in Wasserstoff- und Hydroxylionen zerfallen ist, und dass Kaliumfluorid ebenso weitgehend in Kalium- und Fluorionen zerfallen ist, so ist zu erwarten, dass durch Hinzufügen von Kaliumfluorid, also durch Vergrösserung der Konzentration der Fluorionen die Konzentration der Wasserstoffionen und damit der Partialdruck des Wassers über der Flussäure stark herabgesetzt wird, gemäss folgenden drei Gleichungen:

$$c(\overset{+}{H}) \cdot c(\overset{-}{F}) = k_1 c(HF)$$

$$c(\overset{+}{H}) \cdot c(\overset{-}{OH}) = k_2 c(H_2O)$$

$$c(\overset{+}{K}) \cdot c(\overset{-}{F}) = k_3 c(KF).$$

Wobei wir annehmen, dass k_1, d. i. die Dissoziationskonstante des $[HF]$, klein ist gegenüber k_2 und k_3, den Dissoziationskonstanten des Wassers und des Kaliumfluorids in $[HF]$. Sobald wir in dieser Weise vorgingen, gelang es uns, $[HF]$ herzustellen, welcher bei 0° ein spezifisches Leitvermögen von etwa $0{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ hat. Wahrscheinlich entspricht auch dieser Wert noch lange nicht der wahren Eigenleitfähigkeit des reinen $[HF]$, sondern ist ebenfalls noch durch Wasserspuren entstellt, weil weder die in der Apparatur befindliche Luft hinreichend getrocknet noch auch die an den Wänden der Metallgefässe adhärierenden Feuchtigkeitsspuren hinreichend weit entfernt waren.

Versuche, einen noch reineren $[HF]$ herzustellen, sind mit einer verbesserten Apparatur vorbereitet. Da aber ein $[HF]$ von der Leitfähigkeit von $0{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ für viele Versuche ausreichend war, so wurde zunächst mit dieser Säure eine Reihe von Versuchen ausgeführt.

Zunächst wurde die Dielektrizitätskonstante dieses $[HF]$ bestimmt. Verwandt wurde die Nernstsche Brückenanordnung mit Röhrensender als Stromquelle. Gemessen wurde mit einer Wellenlänge von 300 m. Als Messkondensator diente ein zylindrisches Platingefäss mit einem zentralen Platindraht. Als Eichsubstanz diente Wasser, dessen Dielektrizitätskonstante bei 0° zu 87·9 gesetzt wurde. Die Messung ergab folgende Werte:

Temperatur:	— 73°	— 70°	— 42°	— 27°	0°
Dielektrizitätskonstante:	174.8	173.2	134.2	110.6	83.6

(Die Messungen wurden von Herrn J. Dahmlos ausgeführt.)

Neue Bestimmungen des Gefrierpunktes und Siedepunktes des [*HF*] sowie von Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen sind im Gange.

Wir haben weiter die Leitfähigkeit bestimmt, welche [*HF*] durch Zusatz von Wasser erhält und sind dabei zu den in Tabelle 6 wiedergegebenen Daten gelangt.

Tabelle 6.

Mol H_2O im Liter *HF*	$\varkappa$ bei 0° C	Mol H_2O im Liter *FH*	$\varkappa$ bei 0° C
0.0	0.0004	0.870	0.0750
0.028	0.0031	1.730	0.1400
0.056	0.0062	3.470	0.3000
0.110	0.0089	6.930	0.5250
0.220	0.0290	13.860	0.7000
0.430	0.0460		

Aus diesen Werten folgt, dass der [*HF*], dessen Leitfähigkeit Hill und Sirkar gemessen hatten, wenn seine hohe Leitfähigkeit durch Wasser verursacht war, noch etwa 0.20 norm. an Wasser gewesen ist. Wenn die Leitfähigkeit des von uns bisher hergestellten reinsten [*HF*] ihrem wesentlichsten Teil nach ebenfalls noch durch Wasserspuren verursacht ist, so würde auch dieser noch etwa $4 \cdot 10^{-4}$ norm. an Wasser sein, d. h. etwa 7 mg in einem Liter enthalten. Derartige Wasserspuren aber sind auch bei der bisher von uns verwandten Versuchsanordnung durchaus möglich.

Aus den Messungen folgt, dass [*HF*] nur sehr wenig in seine Ionen zerfallen ist, und dass die Konzentration der *H*- und *F*-Ionen in [*HF*] von 0° wahrscheinlich erheblich geringer als 10^{-4} Mol/Liter ist. Wasser dagegen muss in [*HF*] sehr weitgehend dissoziiert sein, und da auch die Alkalihydroxyde und ferner auch die Alkalifluoride in [*HF*] eine sehr grosse Leitfähigkeit aufweisen und also stark dissoziiert sein müssen, so kommen als Ionen des Wassers wohl nur *H*- und (*OH*)-Ionen in Frage.

Aus den gewonnenen Daten können wir nun berechnen, wie sich das Potential der Hydroxylgruppe bezogen auf die Wasserstoffnormalelektrode zwischen [H_2O] und [*HF*] verschiebt. Nehmen wir wie vorhin an, dass der Partialdruck des H_2O über einer an H_2O normalen Lösung in [*HF*] etwa 10^{-4} mm beträgt, so würde diese Lösung im

Gleichgewicht stehen mit reinem Wasser von dem gleichen Partialdruck. Da $[H_2O]$ von 0° einen Partialdruck von 4·5 mm hat und seine Ionenkonzentration 10^{-7} Mol/Liter beträgt, so würde die normale H_2O-Lösung in $[HF]$ in Gleichgewicht stehen mit einem $[H_2O]$, dessen Ionenkonzentration an H und (OH) weniger als 10^{-9} Mol/Liter betrüge. Da wir weiter annehmen können, dass die normale H_2O-Lösung in $[HF]$ sehr weitgehend dissoziiert ist, so folgt daraus, dass die elektrolytische Lösungstension der Hydroxylgruppe gegen $[HF]$ um mehr als das 10^{18} fache grösser ist als gegen $[H_2O]$.

In ähnlicher Weise lässt sich zeigen, dass die elektrolytische Lösungstension des Fluors gegen $[H_2O]$ ganz erheblich grösser ist als gegen $[HF]$. Zur genauen Berechnung fehlt zur Zeit noch die Kenntnis der Eigendissoziation des $[HF]$. Ich hoffe diese Lücke aber bald durch Messung der E. K. einer Säure-Alkalikette in $[HF]$ ausfüllen zu können, d. h. durch Messung der folgenden Kette:

$$H_2 \begin{Bmatrix} HF \\ nH_2O \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} HF \\ nKF \end{Bmatrix} H_2.$$

Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, dass wir im Falle des Systems $[H_2O, HF]$ kontinuierlich werden bestimmen können, wie sich die Grössen der elektrolytischen Lösungstensionen verändern, wenn wir z. B. von reinem $[H_2O]$ ausgehend durch steigenden Zusatz von $[HF]$ schliesslich beim reinen $[HF]$ anlangen. Aus den vorstehenden Darlegungen geht schon hervor, dass hierbei z. B. für die elektrolytische Lösungstension der (OH)-Gruppe eine kontinuierliche und sehr starke Änderung eintritt.

Die nun folgenden Versuche über $[HF]$ als elektrolytisches Lösungsmittel wurden von dem Gesichtspunkt unternommen, ob die Ergebnisse mit der schon früher von mir aufgestellten Theorie der elektrolytischen Lösungstensionen, auf die wir weiter unten nochmals zurückkommen werden, in Einklang zu bringen seien. Es sind also zunächst besonders Fälle untersucht worden, welche von meiner Theorie aus zu solchen Ergebnissen führen sollten, die, von den bisherigen Gesichtspunkten aus betrachtet, zum mindesten überraschend erscheinen.

Da nach meiner Theorie der elektrolytischen Lösungstensionen auch die niederen Alkohole in $[HF]$ dissoziiert sein sollten, so wurde das Verhalten von Methylalkohol in $[HF]$ daraufhin untersucht. Die Versuche sind in Tabelle 7 wiedergegeben und in Fig. 1 eingezeichnet, in der ausserdem noch zum Vergleich die Leitfähigkeiten eingetragen sind, welche sich bei den schon besprochenen Versuchen über die

Leitfähigkeit des Wassers in [*HF*] ergeben hatten. Nachdem die Tatsache festgestellt war, dass Methylalkohol in [*HF*] leitet, war nachzuprüfen, ob die Leitfähigkeit etwa dadurch verursacht sei, dass sich der Alkohol mit *HF* unter Wasserbildung zu Methylfluorid oder zu Methyläther umsetzt.

Tabelle 7.

Mol CH_3OH im Liter *HF*	$\varkappa$ bei 0° C	Mol CH_3OH im Liter *HF*	$\varkappa$ bei 0° C
0·094	0·0120	1·181	0·0855
0·189	0·0260	1·772	0·0995
0·378	0·0456	2·363	0·1130
0·756	0·0662		

Zu dem Zweck wurde eine etwa 2·4 norm. Lösung von Methylalkohol in [*HF*] hergestellt, diese durch einen schwachen Luftstrom verdampft und der Fluorwasserstoff in einem auf 80° erhitzten Silberrohr mit Kaliumfluorid absorbiert, während die mitgeführten Dämpfe,

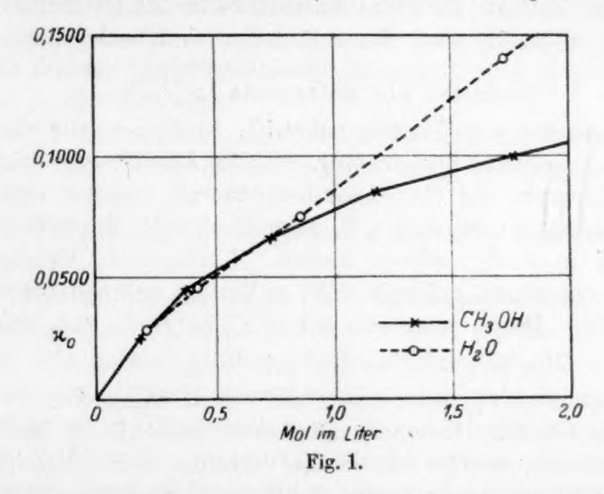


Fig. 1.

welche entweder Methyläther, Methylfluorid und Wasser oder aber unveränderten Methylalkohol enthalten konnten, in einem mit Kohlensäure-Äthergemisch gekühlten U-Rohr aus Glas kondensiert wurden. Die Absorption des Fluorwasserstoffs war dabei so vollkommen, dass das Glas keine Ätzspuren aufwies.

Es liess sich leicht nachweisen, dass die in dem U-Rohr kondensierte Flüssigkeit reiner Methylalkohol war. Und zwar wurden der Siedepunkt und der Gefrierpunkt festgestellt und ferner die Oxydation

zu Formaldehyd über erhitztem Kupfer durch den Geruch, sowie durch die Rotfärbung mit Resorcin und Schwefelsäure nachgewiesen.

Nach dieser Methode wurden 74% des Methylalkohols unverändert wiedergewonnen. Der Rest war in dem Kaliumfluoridrohr zurückgehalten worden, da das Kaliumfluorid oder die entstehenden Lösungen von HF in Kaliumbifluorid Methylalkohol merklich absorbieren.

Es scheint hiermit einwandfrei erwiesen, dass Methylalkohol in $[HF]$ keine chemische Umsetzung mit dem Lösungsmittel, sondern eine regelrechte elektrolytische Dissoziation erfährt. Ich halte es hierbei für das wahrscheinlichste, dass Methylalkohol in H- und (CH_3O)-Ionen gespalten wird.

Dass die Leitfähigkeitskurven von Methylalkohol und Wasser in $[HF]$ bei geringen Konzentrationen sich überschneiden, ist wohl auf die bei dem Arbeiten in undurchsichtigen Metallgefässen ziemlich beträchtlichen Versuchsfehler zurückzuführen. Im übrigen werden wir wohl aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurven den Schluss ziehen können, dass H_2O in $[HF]$ eine stärkere Säure ist als Methylalkohol.

Weitere Versuche nach dieser Richtung sind beabsichtigt.

Verhalten der Halogenide in $[HF]$.

Was zunächst die Fluoride anbetrifft, so fanden wir die schon von Moissan gemachte Beobachtung, dass die Alkalifluoride sehr leicht, die Erdalkalifluoride und die Schwermetallfluoride dagegen schwer löslich seien, bestätigt: So sind z. B. auch Bleifluorid, Kupferfluorid und Silberfluorid in $[HF]$ schwer löslich. Kupferoxyd, Bleioxyd und Aluminiumoxyd setzen sich mit $[HF]$ zu Wasser und den betreffenden Fluoriden um. Mn_2O_3 setzt sich mit $[HF]$ zu MnF_2 und MnO_2 um:

$$Mn_2O_3 + 2HF = MnF_2 + MnO_2 + H_2O,$$

MnO_2, PbO_2 und WO_3 werden von $[HF]$ nicht angegriffen.

Was die Chloride, Bromide und Jodide anbetrifft, so findet sich bei allen Autoren, welche bisher das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber $[HF]$ untersucht haben, die Angabe, dass diese Halogenide in $[HF]$ löslich seien. Wir haben gefunden, dass diese Angabe zum mindesten unvollkommen ist, denn alle von uns bisher untersuchten Halogenide, z. B. KCl, KBr, KJ sowie auch KCN entwickeln beim Hineinbringen in $[HF]$ stürmisch die betreffenden Halogenwasserstoffsäuren, während sich in der Lösung die betreffenden Fluoride bilden[1].

[1] Bringt man Jodide in $[HF]$ hinein, so zerfällt der entwickelte Jodwasserstoff zum Teil und es findet Jodabscheidung statt. Hierdurch findet die Beobachtung von Gore, dass die Jodide sich unter Zersetzung lösen, ihre Erklärung.

Analog verhalten sich die Halogenide der anderen Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und des Silbers. Hält man über den [HF], nachdem man die betreffenden Halogenide hineingegeben hat, einen mit einem Tropfen Silbernitrat befeuchteten Spatel, so zeigen sich an diesem sofort die Niederschläge der betreffenden Silberhalogenide. Das Austreiben der Halogenwasserstoffe ist hierbei äusserst vollständig. Wenn man KCl in [HF] hineingibt und wenige Minuten nach Aufhören der Gasentwicklung die Lösung verdünnt und neutralisiert, so gibt die Lösung mit Silbernitrat nur noch eine kaum merkliche Trübung. Die Halogenwasserstoffe werden also praktisch völlig ausgetrieben. Sie verhalten sich demnach in [HF] wie sehr schwache Säuren und sollten daher auch nicht merklich dissoziiert sein. Es wurde deshalb in einem besonderen Versuch festgestellt, ob scharf getrockneter Chlorwasserstoff, den man in [HF] einleitet, eine merkliche Leitfähigkeitserhöhung hervorruft. Dies war nicht der Fall. Da wir Leitfähigkeitssteigerungen bisher nur in der Grössenordnung von 10^{-4} feststellen konnten, folgt daraus, dass die Konzentration der bei dem Durchleiten sich bildenden Ionen der Salzsäure nicht grösser sein kann als diesem Leitfähigkeitswert entspricht, also jedenfalls kleiner als etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Ähnlich wie die Halogenide verhalten sich die Karbonate, doch sind auch hier noch Untersuchungen nach verfeinerten Methoden geplant.

CO_2 und CO in [HF] eingeleitet, geben keine Erhöhung der Leitfähigkeit.

Der Partialdruck des durch [HF] hindurchgeleiteten Chlorwasserstoffs betrug etwa 200 mm. Da der Partialdruck der Salzsäure über einer an HCl normalen Lösung in [H_2O] nur etwa 10^{-4} beträgt, so folgt, dass die elektrolytische Lösungstension des Chlors gegenüber [HF] um etwa 20 Zehnerpotenzen kleiner ist als gegenüber [H_2O]. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich für die anderen Halogene.

Es seien noch einige mehr qualitative Beobachtungen mitgeteilt, welche zum grössten Teil auch eine Bestätigung der Versuche früherer Autoren geben. Hydroxyde, Nitrate, Sulfate, Persulfate sowie Halogenate sind in [HF] leicht löslich und stark dissoziiert. Abgesehen von den bereits schon erwähnten schwer löslichen Fluoriden scheint das Lösungsvermögen von [HF] ein ganz ausserordentlich grosses zu sein, noch erheblich grösser als das von [H_2O]. Gesättigte Lösungen in [HF] werden, soviel wir gesehen haben, bei der Mehrzahl der Salze erst bei vielfach normalen Lösungen erreicht. Ob in einigen Fällen,

z. B. bei den Halogenaten, in konzentrierteren Lösungen Zersetzungen eintreten, muss noch näher untersucht werden.

Abschliessend können wir zunächst sagen, dass folgende Gruppen gegen [*HF*] eine ausserordentlich grosse elektrolytische Lösungstension haben: OH, NO_3, SO_4, ClO_3, BrO_3, JO_3, ClO_4; dass ferner auch der CH_3O-Gruppe des Methylalkohols eine erhebliche Lösungstension zukommt, dass andererseits die Halogene nur eine geringe elektrolytische Lösungstension besitzen, dass sie in [*HF*] jedenfalls nur Ionen in einer Konzentration bilden können, die kleiner ist als 10^{-4}.

Für die Kationen bildenden Elemente, also für die Metalle folgt aus unseren Versuchen, dass ihnen im allgemeinen noch erheblich grössere elektrolytische Lösungstensionen zukommen als gegen [H_2O]. Abweichungen von der Wasserspannungsreihe sind auch hier zu erwarten, doch bedarf es zu ihrer Feststellung noch weiterer Versuche.

Flüssiger Cyanwasserstoff als Lösungsmittel.

Der flüssige Cyanwasserstoff wird in der Literatur ganz allgemein als ein Lösungsmittel von sehr grossem Lösungsvermögen und ausserordentlicher dissoziierender Kraft bezeichnet. Diese Angabe stützt sich wohl in erster Linie auf die grosse Dielektrizitätskonstante dieses Lösungsmittels. Die Dielektrizitätskonstante ist zuerst von Schlundt[1] und später noch von G. Bredig[2] gemessen worden, der auch ihre Temperaturabhängigkeit feststellte. Herr Dahmlos hat auf meine Veranlassung diese Messungen mit der vorhin erwähnten Anordnung wiederholt. Seine Ergebnisse, die im wesentlichen mit denen von Bredig, der bei -1° C und $+15{\cdot}6^\circ$ C die Werte 165 und 123 gemessen hat, übereinstimmen, sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

t° C	D. K.	t° C	D. K.
−13·5	195	+ 7·0	138
− 9·3	180	+14·0	126
− 5·0	166	+22·7	111
+ 1·0	151		

Nach diesen grossen Werten der Dielektrizitätskonstanten sollte man in der Tat ein sehr grosses Lösungs- und Dissoziierungsvermögen erwarten, vorausgesetzt, dass die Dielektrizitätskonstante wirklich das

[1]) Journ. Phys. Chem. **5**, 191 (1901).
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie **36**, 456 (1923).

entscheidende Moment für die Grösse dieser Eigenschaften wäre. Überblickt man aber die mit [*HCN*] ausgeführten Messungen, so findet man, dass sie eine derartige Folgerung in keiner Weise rechtfertigen. Abgesehen von der kürzeren Arbeit von Centnerszwer[1], der nur das Verhalten von Jodkalium und Trimethylsulfoniumjodid in [*HCN*] untersucht hat, haben sich L. Kahlenberg und Schlundt in einer ausführlichen Arbeit mit dem elektrolytischen Lösungsvermögen des [*HCN*] befasst[2].

Von den Ergebnissen dieser Forscher zähle ich als für diese Betrachtungen wesentlich die folgenden auf:

1. Leicht löslich, aber Nichtelektrolyte sind folgende Stoffe: H_2O, Methyl- und Äthylalkohol, Phenol und Pikrinsäure.

2. Löslich, aber sehr schlechte Leiter sind: Essigsäure, Trichloressigsäure, Orthonitrobenzoesäure, Amidobenzoesäure, Pyridin, $AsCl_3$, $SbCl_3$.

3. Lösungen von geringerer Leitfähigkeit ergeben $BiCl_3$ und das nur spurenweise lösliche $AgNO_3$.

4. Gute Elektrolyte sind folgende Stoffe: KJ, $KMnO_4$, $KCNO$, $FeCl_3$, $SbCl_5$, HCl, SO_3, H_2SO_4.

5. Eine spurenweise Löslichkeit wurde durch Anstieg der Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen bei folgenden Stoffen gefunden: $NaCl$, KCl, NH_4Cl, $NaBr$, KNO_3, $NaNO_3$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $CoCl_2$, CdJ_2, $HgCl_2$, $HgBr_2$, $AgCN$, $AgCNO$.

6. Unlöslich sind folgende Stoffe: $CaCl_2$, $BaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, PbJ_2, Hg_2Cl_2, HgJ_2, $Cd(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $CuCN$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $AgCl$, $AgCN$, Cr_2O_3, P_2O_5, Paraffin, Jodoform, Palmitinsäure, Stearinsäure, Rohrzucker.

Aus dieser Zusammenstellung sind für uns natürlich diejenigen Stoffe am interessantesten, welche nach Kahlenberg und Schlundt in [*HCN*] gute Elektrolyte sind. Darunter befinden sich von Verbindungen, die in Wasser als stark löslich und dissoziiert bekannt sind, das Jodkalium, das Kaliumpermanganat, die Salzsäure und die Schwefelsäure. Leider sind in den Untersuchungen die wirklichen Beträge der Löslichkeiten nicht angegeben. Da aber das Jodkalium weder von Kahlenberg und Schlundt noch von Centnerszwer, der sich besonders ausführlich mit diesem Salz befasst hat, in einer grösseren Konzentration als 1 Mol in 12 Litern untersucht ist, während andere Stoffe in erheblich grösseren Konzentrationen zur Untersuchung ge-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 220 (1901).

[2] Schlundt und Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902).

langten, können wir annehmen, dass das *KJ* nicht in merklich grösseren Konzentrationen löslich ist. Für das Kaliumpermanganat ist angegeben, dass im Verhältnis 1 Mol zu 5·5 Litern eine nahezu gesättigte Lösung erreicht war. Also auch hier nur eine relativ schwache Löslichkeit. Vom Kaliumnitrat, das allerdings in die Rubrik 5 hineingehört, gibt Kahlenberg an, dass bei dem Verhältnis 1 Mol auf 18·6 Liter die gesättigte Lösung nahezu erreicht war. Ganz auffallend sind nun die Messungen von Kahlenberg und Schlundt über das Verhalten des als guten Elektrolyten in [*HCN*] bezeichneten *HCl*. Nach diesen Messungen ist die Leitfähigkeit, welche *HCl* in [*HCN*] hervorruft, um so niedriger, je reiner, d. h. je wasserfreier der als Lösungsmittel verwandte [*HCN*] ist. Kahlenberg und Schlundt haben weiter beobachtet, dass die Leitfähigkeit einer *HCl*-Lösung in [*HCN*] nicht konstant ist, sondern mit der Zeit ansteigt, und zwar in ganz erheblichem Masse. Eine Lösung von 1 Mol in 16·67 Litern gab zu Anfang, d. h. sofort nach der Absorption ein molekulares Leitvermögen von 14·56. Nach 2 Stunden dagegen den Wert 74·3. Wir müssen also annehmen, dass zwischen dem gelösten *HCl* und dem [*HCN*] Umsetzungen erfolgen[1]. Auffallend ist auch die ausserordentliche Veränderung, welche das molekulare Leitvermögen des Kaliumpermanganats in [*HCN*] mit der Konzentration zeigt. Kahlenberg und Schlundt haben hierfür die folgenden in Tabelle 9 wiedergegebenen Werte gefunden.

Tabelle 9. Molekulares Leitvermögen des $KMnO_4$ in [*HCN*].

v	λ
5·534	142·1
9·890	214·1
23·40	263·5
104·5	310·5
195·0	340·2
1329	511·0

Es wäre sehr interessant nachzuprüfen, ob dieser auffallend grosse Anstieg reell oder ob er nicht ebenfalls irgendwelchen sekundären Vorgängen zuzuschreiben ist.

[1] Es ist bekannt, dass *HCl* mit *HCN* die Verbindungen $\frac{H}{Cl}{>}C{=}NH$ (Formimidchlorid) und $HN{=}CH{-}NH{-}CHCl_2 \,.\, HCl$ (Sesquichlorhydrat) bildet, aber es ist natürlich schwierig zu erklären, dass diese Verbindungen leiten sollen, während *HCl* selbst praktisch nicht leitet.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass zwischen den Leitfähigkeitswerten, welche Centnerszwer einerseits und Kahlenberg und Schlundt andererseits für KJ in $[HCN]$ bestimmt haben, ganz beträchtliche Unterschiede bestehen, die ebenfalls darauf hindeuten, dass die gemessenen Leitfähigkeiten leicht durch sekundäre Ursachen beeinflussbar sind. Aus allen Messungen folgt jedoch, dass man, wenn man sie als reell ansieht, für die Wanderungsgeschwindigkeiten sehr viel grössere Werte als in H_2O ansetzen muss, während sich für die Dissoziationsgrade im Verhältnis zu wässerigen Lösungen kleinere oder erheblich kleinere Werte ergeben.

Schon nach diesen Ausführungen zeigt sich, dass $[HCN]$ auch hinsichtlich der als besonders löslich und dissoziiert bezeichneten Stoffe sich weit schlechter verhält als z. B. $[H_2O]$, $[CH_3OH]$, $[NH_3]$ oder gar $[HF]$. Der Vergleich dieser verschiedenen Lösungsmittel fällt aber noch mehr zuungunsten des $[HCN]$ aus, wenn wir die in der Abteilung 5 von Kahlenberg zusammengestellten Verbindungen durchsehen, bei denen er eine spurenweise Löslichkeit nur durch Anstieg der Leitfähigkeit entdecken konnte. In dieser Rubrik finden sich gerade solche Salze, welche in anderen Lösungsmitteln stark löslich und dissoziiert sind, wie $NaCl$, KCl, NH_4Cl, $NaBr$, KNO_3, Na_2SO_4 usw.

Bei der Bedeutung dieser Ergebnisse für eine theoretische Begründung der Ursachen des elektrolytischen Lösungsvermögens eines Lösungsmittels habe ich Herrn Dahmlos veranlasst, einige Messungen zu wiederholen. Und zwar untersuchte Herr Dahmlos die spezifische Leitfähigkeit gesättigter Lösungen von KCN, KCl und KNO_3 in $[HCN]$ bei 0° C. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug in den drei Fällen: $0{\cdot}73 \cdot 10^{-6}$, $0{\cdot}67 \cdot 10^{-6}$, $2{\cdot}20 \cdot 10^{-6}$. Die Salze wurden zwei- bis dreimal mit dem Lösungsmittel ausgewaschen. Sättigung wurde erzielt durch Erwärmen und Umschütteln. Die Leitfähigkeit wurde zeitlich verfolgt bis zur Konstanz. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.

	v	$\varkappa$
KCN	10	0·0085
KCl	27	0·0044
KNO_3	20	0·0103

Das KCN, obgleich reinstes Präparat von Kahlbaum, färbte sich schon im gasförmigen HCN gelb und lieferte eine gelbbraune Lösung.

Allem Anschein nach tritt hier eine chemische Umwandlung ein. Beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei erhöhter Temperatur verwandelte sich das Salz in eine dunkelbraune Masse.

Da jedesmal Salz im Überschuss zugegen war, stellen die angegebenen Verdünnungen natürlich untere Grenzwerte vor. Keiner dieser sonst typischen binären Elektrolyte löst sich zu einer höheren Konzentration als $^1/_{10}$ norm. Das Lösungsvermögen des $[HCN]$ für diese Stoffe ist danach jedenfalls minimal, und die relativ gute Leitfähigkeit der Lösungen — sofern sie nicht durch Verunreinigungen oder Produkte chemischer Umsetzungen hervorgerufen wird — wohl eher grosser Ionenbeweglichkeit als beträchtlichem elektrolytischen Ionenzerfall zuzuschreiben.

Abschliessend können wir sagen, dass der $[HCN]$ trotz seiner hohen Dielektrizitätskonstanten ein weit schlechteres Lösungs- und Dissoziationsvermögen hat als $[H_2O]$, $[CH_3OH]$, $[C_2H_5OH]$, $[NH_3]$ und $[HF]$. Auffallend erscheint auch, dass es bisher unmöglich ist, die sich in $[HCN]$ lösenden und dissoziierenden Verbindungen irgendwie gesetzmässig nach dem Verhalten ihrer Anionen und Kationen zu ordnen. Dies kann zum Teil daran liegen, dass die gemessenen Leitfähigkeiten, wie es ja bei der Salzsäure in $[HCN]$ wahrscheinlich ist, wenigstens teilweise auf sekundäre Ursachen zurückzuführen sind. Auf jeden Fall folgt aus den vorliegenden Messungen, dass die elektrolytischen Lösungstensionen aller bisher untersuchten Stoffe gegen $[HCN]$ nur von sehr geringer Grössenordnung sein können, d. h. dass sie um viele Zehnerpotenzen kleiner sein müssen als gegen die schon erwähnten anderen Lösungsmittel, und dass daher der $[HCN]$ zu Unrecht in den Ruf eines guten elektrolytischen Lösungsmittels mit starkem Dissoziationsvermögen gekommen ist.

Übersicht über das Lösungs- und Dissoziierungsvermögen einiger Lösungsmittel und ihre Dielektrizitätskonstanten.

In Tabelle 11 habe ich eine Übersicht über eine Reihe von Lösungsmitteln, ihre Dielektrizitätskonstanten und ihr Lösungs- und Ionisierungsvermögen gegeben. Letzteres ist in der Weise geschehen, dass die Grösse der Ionenprodukte bei Sättigung durch die Länge der eingezeichneten Pfeile dargestellt ist. Wo dieses Sättigungsprodukt sehr klein ist, ist nur ein Punkt verzeichnet. Da man in einigen Fällen, wie z. B. beim Wasser in $[NH_3]$ und $[HF]$ nicht von einer Sättigungskonzentration reden kann, beziehen sich die hier angegebenen Pfeile auf Lösungen, welche mit dem betreffenden Stoff von einem vergleich-

baren sehr geringen Partialdruck im Gleichgewicht stehen, also z. B. bei Lösungen von H_2O und HCl in irgendeinem Lösungsmittel mit einem Partialdruck dieser Stoffe von etwa 10^{-4} mm. Die Ionensättigungskonzentrationen geben, wie wir vorstehend erörtert haben, auch ein Mass für die relative Grösse der elektrolytischen Lösungstensionen der Komponenten der gelösten Verbindungen.

Tabelle 11.

Lösungsmittel D. K.	H_2O bei 0°C 87,9 bei 100°C 55,2	CH_3OH bei −100°C 58,0 bei 20°C 31,2	NH_3 bei −50°C 22,7	HF bei −73°C 174,8 bei 0°C 83,6	HCl bei −90°C 8,85	HCN bei −14°C 197,8 bei +22,7°C 111,0	HNO_3 ?
H_2O	-	-	-	———		-	—
CH_3OH	-	-	-	———		-	
KOH	———	———	-	———			
HCl	———	———	—	-		—	
AgF	———		-	-			
$AgCl$	-		—				
$AgBr$	-		—				
AgJ	-		———				
HNO_3	———	———	———	———			-
KNO_3	———	———	———	———		—	———
$AgNO_3$	———	———	———	———		-	—

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass das elektrolytische Lösungs- und Dissoziierungsvermögen jedenfalls nicht durch eine einzige Grösse, z. B. nicht durch die Dielektrizitätskonstante bestimmt ist. Der [HCN], der die grösste Dielektrizitätskonstante besitzt, hat nur ein recht geringes Lösungs- und Dissoziierungsvermögen, ein weit geringeres als das der Mehrzahl der anderen angeführten Lösungsmittel mit zum Teil weit geringeren Dielektrizitätskonstanten. In diesen Fällen ist es also nicht möglich, der Dielektrizitätskonstante den entscheidenden Einfluss zuzuschreiben.

Andererseits hat [HCl], der nur eine sehr geringe Dielektrizitätskonstante besitzt, überhaupt keine lösenden und dissoziierenden Eigenschaften, so dass man sagen könnte, dass das völlige Fehlen dieser Eigenschaften auf die geringen Werte der Dielektrizitätskonstanten zurückzuführen ist. Man sieht aber, dass auf jeden Fall neben der Dielektrizitätskonstanten noch andere Momente hinzukommen müssen, welche den Einflnss der Dielektrizitätskonstanten weit überwiegen können.

Weiter folgt aus dieser Zusammenstellung, dass man auch nicht die Verbindungen in solche einteilen kann, welche in den geeigneten Lösungsmitteln in Ionen zerfallen können und in andere, welche diese Eigenschaft nicht besitzen. Das Wasser z. B. ist in [CH_3OH], [NH_3] und [HCN] undissoziiert, in [HF] dagegen stark dissoziiert. HCl wiederum ist in [H_2O] stark dissoziiert, in [HF] undissoziiert. Man kann also die Verbindungen nicht in Klassen mit oder ohne ionogene Bindung einteilen, sondern die gleiche Verbindung kann in dem einen Lösungsmittel in Ionen zerfallen, ihm gegenüber also einen ionogenen Bindungscharakter aufweisen, während sie sich in einem anderen Lösungsmittel — das überdies noch eine höhere Dielektrizitätskonstante aufweisen kann — undissoziiert löst, sich also als eine Verbindung ohne ionogenen Bindungscharakter verhält.

Das elektrolytische Lösungs- und Ionisierungsvermögen hängt also nicht nur von Eigenschaften ab, welche dem Lösungsmittel und der zu lösenden Verbindung für sich zukommen, sondern es muss sich hier um spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den zu lösenden Verbindungen handeln, deren Ursachen aufzudecken im folgenden unsere Aufgabe sein wird.

In diesen spezifischen Wechselwirkungen müssen daher auch die elektrolytischen Lösungstensionen der Elemente gegen die verschiedenen Lösungsmittel ihre Ursache haben, und die Tatsache, dass diese elektrolytischen Lösungstensionen von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden sind, wird Richtlinien geben, worin wir die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff zu suchen haben.

(Schluss im nächsten Heft.)

Über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit gröberer Teilchen in Solen und Gelen.

Von

H. Freundlich und **H. A. Abramson**[1]).

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 5. 27).

Die nachfolgende Untersuchung ging ursprünglich von einer rein physiologischen Frage aus: Es sollte die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit (abgekürzt: k. W.) weisser Blutkörperchen bestimmt werden. Es fanden sich aber bei der Messung dieser Grösse für rote und weisse Blutkörperchen im Serum, ferner für verschiedene gröbere Metallteilchen in Gelatinelösungen Ergebnisse von allgemeiner Wichtigkeit, so dass sie hier vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus dargestellt zu werden verdienen.

1. Die Versuchsanordnung.

Die Kataphorese wurde mikroskopisch verfolgt, und zwar diente dazu eine von Northrop[2]) angegebene Anordnung, die aber etwas abgeändert wurde. Auf einem Glasblock von $0{\cdot}5 \times 7{\cdot}7 \times 5{\cdot}5$ cm Grösse wurden zwei Glasstreifen von $7{\cdot}7 \times 2$ cm aufgekittet, deren Dicke etwas geringer war, als die der gewünschten Kammer. Damit sie genau parallel zueinander liegen, schiebt man einen Glasstreifen von der richtigen Breite dazwischen, den man nachher wieder entfernt. Zum Kitten diente glasharter Kanadabalsam, der in der Weise zum Schmelzen gebracht wurde, dass man den Glasblock auf einen schweren Metallklotz legte und diesen mit einer kleinen Bunsenflamme erhitzte. Ein Deckglas von 0·4 mm Dicke wurde als Deckel aufgekittet (siehe Fig. 1a). Diese Dicke erlaubt bei einem achromatischen Objektiv von $20\,x$ und einem Okular von $28\,x$ die Annäherung, die bei einer geeigneten Vergrösserung erforderlich ist. An die beiden Enden der Kammer sind die Glasstützen AA' (siehe Fig. 1b) angekittet, die je ein Elektrodengefäss tragen. (Die Kittstellen sind schwarz gehalten.) Je ein Elektrodengefäss (Fig. 1c) besteht aus dem Rohr R, dem Hahn H und dem eigentlichen Elektrodenraum B, in dem sich die eingekittete Elektrode E (Cu in $CuSO_4$-Agar) befindet. Zwischen dem $CuSO_4$-Gel der Elektrode und dem Hahn befindet sich eine Schicht N von $NaCl$-

[1]) Fellow in Medicine, National Research Council (U. S. A.).

[2]) Journ. Gen. Physiol. **4**, 629 (1922); Kunitz, Journ. Gen. Physiol. **6**, 413 (1923); Northrop und Kunitz, Journ. Gen. Physiol. **7**, 729 (1925).

haltigem Agar mit 0·9 % $NaCl$. Man vermeidet dadurch eine Fällung von Eiweiss und die durch die Bewegung des Eiweissniederschlages bedingten Strömungen in der Kammer. Diese können ausserordentlich stören. Man reinigt das Innere der Kammer von Ver-

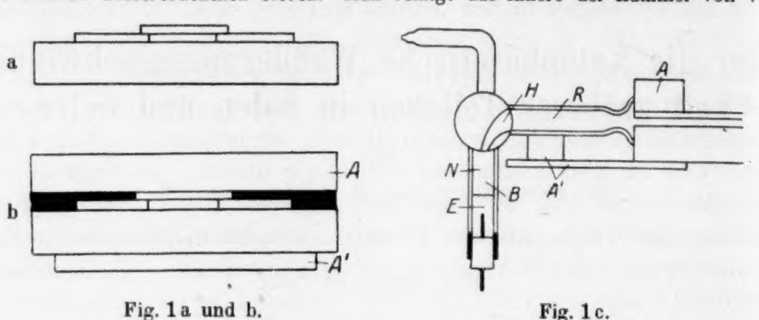


Fig. 1 a und b. Fig. 1 c.

unreinigungen, die durch das Kitten bedingt sind, indem man mit Alkohol befeuchtete Leinenfäden durchzieht. Im täglichen Gebrauch kann man unbedenklich Reinigungsflüssigkeit durchlaufen und die benetzenden Säurereste etwa 10 Minuten lang einwirken lassen.

Das Potentialgefälle $H = \frac{E}{l}$ ist nach dem Ohmschen Gesetz

$$H = \frac{JR}{q}, \tag{1}$$

wo E das von aussen angelegte Potential in der Kammer selbst, l die Länge der Kammer, J die Stromstärke, R den spezifischen Widerstand der Lösung und q den Querschnitt der Kammer bedeuten. J bestimmte man mit einem Milliampèremeter, das in den Stromkreis eingeschaltet werden kann, in der üblichen Weise. Auch q konnte genügend genau unmittelbar gemessen werden. Der von dem Teilchen zurückgelegte Weg wurde mit Hilfe eines Okularmikrometers gemessen, die Zeit mit einer Stoppuhr. Durch Polwechsel konnte die Bewegung der Teilchen nach Belieben umgekehrt werden.

Man hat es bei dieser Anordnung mit einer geschlossenen Kammer zu tun. Die wahre k.W. w berechnet sich demgemäss nach der Smoluchowskischen Formel

$$w = \frac{3}{4} w_{\frac{1}{6}} + \frac{1}{4} w_{\frac{1}{2}}. \tag{2}$$

Hier sind $w_{\frac{1}{6}}$ und $w_{\frac{1}{2}}$ die beobachtete k.W. in $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{2}$ der Kammerhöhe. Einfacher und genauer war es, die Geschwindigkeit in verschiedenen beliebigen Höhen zu messen, und aus der glatten Kurve der k.W. in ihrer Abhängigkeit von der Kammerhöhe die Grössen $w_{\frac{1}{6}}$ und $w_{\frac{1}{2}}$ abzuleiten und sie in Gleichung (2) einzusetzen. Es liess sich übrigens auch aus der sehr zuverlässig gemessenen k.W. der roten Blutkörperchen die elektrosmotische Wanderungsgeschwindigkeit des Wassers in verschiedenen Höhen bestimmen. Hatte man dann die k.W. irgend eines Teilchens in einer beliebigen Höhe w' gemessen, so ergab sich seine wahre k.W. aus der Gleichung

$$w = w' - w_w. \tag{3}$$

Hier ist w_w die elektrosmotische Wanderungsgeschwindigkeit des Wassers in der betreffenden Höhe. Verwendet man die Gleichung (3), so misst man am genauesten die k.W. in der Mitte der Kammer.

2. Das Verhalten der roten Blutkörperchen.

Zu allen nachfolgenden Versuchen diente, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes erwähnt wird, ein Serum, wie es sich oben ansammelt, wenn man frisches, von Fibrin befreites Pferdeblut 1 bis $1^1/_2$ Stunden stehen lässt. Es ist wolkig getrübt und enthält reichlich rote und weisse Blutkörperchen. Aus einer grossen Anzahl von Messungen ergab sich für rote Blutkörperchen in recht befriedigender Übereinstimmung (Abweichung im Mittel 7 bis $8^0/_0$) ein Wert u von $-1{\cdot}01\ \mu$ pro Sekunde für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm (siehe Tabelle 1); sie sind also negativ geladen. Dabei machte es nichts aus, ob das Serum nur 6 Stunden alt war oder ob es 3 Tage auf Eis gestanden hatte.

Tabelle 1. k. W. von roten Blutkörperchen[1]).

Nummer des Versuchs	Alter der Erythrozyten	u (in μ/sec für $\frac{1\ \text{Volt}}{\text{cm}}$)	ζ (in Millivolt)	Bemerkungen
1	2 Tage	1·15	30	Etwas mit Bakterien verunreinigt
2	3 „	1·05	28	
3	6 Stunden	1·05	28	
4	30 „	1·08	29	
5	3 Tage	0·90	24	
6	30 Stunden	1·06	28	
7	6 „	0·97	26	Versuche 7 bis 11 sind in einer Kammer mit etwas anderen Massen ausgeführt worden
8	30 „	0·99	26	
9	3 Tage	0·98	26	
10	6 Stunden	1·00	26	
11	6 „	1·06	28	
		Mittel 1·01 (ohne Versuch 1)	Mittel 27	

Das ζ-Potential wurde nach der Formel

$$\zeta = \frac{4\pi\eta w}{HD} \tag{4}$$

berechnet; $u = \frac{w}{H}$ hat den eben erwähnten Wert, die Zähigkeit η wurde zu 0·02 genommen[2]), die Dielektrizitätskonstante $D = 85$[3]). Wie weit man berechtigt ist, beim Serum nur mit einer reinen Viskosität,

---

[1]) Es sei bemerkt, dass die verwandten Blutproben von sechs verschiedenen Pferden stammten.

[2]) Trumpp [Jahrb. f. Kinderheilkunde **73**, 89 (1911)] gibt für 18° 1·85 an, wenn die Zähigkeit für Wasser gleich 1 gesetzt wird. Er benutzte den Hesschen Apparat.

[3]) Siehe Fürth, Biochem. Zeitschr. **136**, 166 (1923).

nicht auch mit einer Elastizität zu rechnen, soll später erörtert werden. Es ergab sich im Mittel ein $\zeta = -27$ Millivolt.

Man kann diese Ergebnisse mit denen von Netter[1]) vergleichen. Er gibt leider nur ζ-Werte an, und die Werte von u in einem relativen Masse. Aber diese sind so nahe gleich unseren u-Werten, wenn man sie mit 100 multipliziert, dass es zu vermuten ist, die wahren Werte seien $^1/_{100}$ jener relativen Werte. Nimmt man dies an und verwendet die von uns benutzten Zahlen für η und D, so erhält man aus den Netterschen Versuchen ein $\zeta = -26{\cdot}5$ Millivolt.

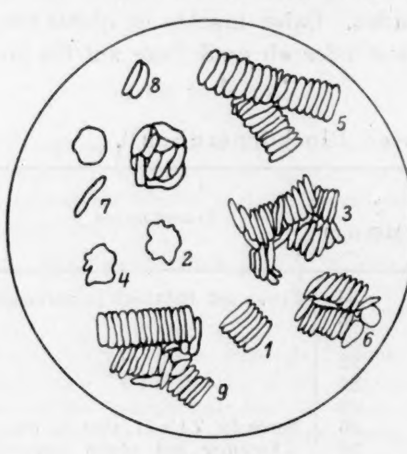


Fig. 2.

In 3 Tage alten Seren hatten sich vielfach die roten Blutkörperchen zu „Geldrollen" und Haufen zusammengelegt, oder sie hatten Stechapfelform angenommen. Es wurde geprüft, wie weit sich dadurch die k. W. änderte. Überraschend war es, dass innerhalb der Versuchsfehler keine Veränderung festzustellen war. In der nachfolgenden Tabelle sind relative Werte der k. W. angegeben, nämlich die Zeiten in Sekunden, in der die gleiche Strecke von 100 bei einer bestimmten Kammerhöhe zurückgelegt wurde. Die verschiedenen Teilchen, die in der Versuchsreihe 1 verfolgt wurden, sind durch Zahlen gekennzeichnet, und ihre Gestalt lässt sich aus diesen Zahlen in Fig. 2 wiedererkennen. Diese Reihe ist nicht so sehr genau, da die Kammerhöhe in der Nähe der Glaswand lag. Bei der Versuchsreihe 2 befand man sich in der Mitte der Kammer. Sie ist aus einer grösseren Anzahl von Versuchen ausgewählt worden.

Die Gleichheit der Geschwindigkeit bei den verschiedenen Teilchen war so völlig, dass vielfach der Abstand zwischen zwei Teilchen ganz verschiedener Gestalt, auf der Skala gemessen, auch bei länger ausgedehnten Versuchen unverändert blieb. Solange das Potentialgefälle nicht zu hoch ist, erfahren die in einer Schicht liegenden Teilchen auch keine Veränderung ihrer gegenseitigen Lage bei der Bewegung.

Die Frage, wie sich etwa vorhandene Elastizität des Serums bei der k. W. geltend macht, wird in Abschnitt 4 erörtert.

[1]) Pflüg. Arch. **208**, 16 (1925).

Tabelle 2. **k. W. von roten Blutkörperchen, einzeln und in Gruppen.**

Versuchsreihe Nr.	Nummer der Erythrozyten nach Fig. 2	Relativer Wert der k. W.	Bemerkungen über Kammerhöhe
1	1	25·0	In der Nähe des Glases
1	2	22·2	
1	3	24·6	
1	4	25·4	
1	5	23·2	
1	6	25·0	
1	7	20·8	
1	8	22·4	
1	9	25·0	
2	Einzelner Erythrozyt	11·0	In der Mitte der Kammer
2	Lange Geldrolle	10·8	

3. Das Verhalten der weissen Blutkörperchen.

Bei den weissen Blutkörperchen muss man die vielkernigen Leukozyten von den runden Lymphozyten sondern; bei den letzteren kann man dann noch grosse und kleine unterscheiden. Sie wurden wie die roten Blutkörperchen in der oben geschilderten Weise im Serum untersucht. Die Messungen müssen rasch ausgeführt werden, da sich die weissen Blutkörperchen schneller absetzen als die roten. Stets wanderten sie zum positiven Pol, sie waren also negativ geladen. Ihre k. W. war durchweg kleiner als die der roten Blutkörperchen. Tabelle 3 ist ein Auszug aus einer grösseren Anzahl von Messungsreihen; das ζ wurde unter den gleichen Voraussetzungen berechnet wie oben.

Die Werte für die Leukozyten stimmen im allgemeinen gut überein und ergeben ein ζ, das etwa halb so gross ist wie das der roten Blutkörperchen. Dabei handelte es sich um Teilchen von sehr regelloser und verschiedenartiger Gestalt. Merklich unregelmässiger ist das Verhalten der Lymphozyten, trotzdem sie eine viel regelmässigere Gestalt haben. Im allgemeinen wandern sie 15 bis 30% rascher als die Leukozyten. Das ζ beträgt also im Mittel — 17 Millivolt gegen — 13,5 der Leukozyten. Es finden sich aber Fälle in der Tabelle, bei denen ein Lymphozyt sogar langsamer wandert als ein Leukozyt (Nr. 19 mit einem $u = 0{\cdot}44$)[1]).

[1]) Vielleicht sind die Versuche mit weissen Blutkörperchen stärker durch Versuchsfehler gefälscht als die mit den roten. Die Zahl der Messungen, die unter gleichen Bedingungen (gleicher Kammerhöhe usw.) ausgeführt werden konnte, war viel kleiner. In den Fällen, in denen Bestimmungen unter gleichen Bedingungen möglich waren, fanden sich meist erheblich kleinere Schwankungen; in einem Fall bei vier Leukozyten in der gleichen Kammerhöhe relative Werte zwischen 19·8 und 21.

Tabelle 3. k. W. von weissen Blutkörperchen.

Art der Blutkörperchen und Nummer der Versuche		Ihr Alter	u (in μ/sec für $\frac{1 \text{ Volt}}{\text{cm}}$)	ζ (in Millivolt)
Leukozyten	1	1 bis 6 Stunden	0·48	12·5
"	2		0·45	12·0
"	3		0·57	15·0
"	4		0·53	14·0
"	5		0·54	14·5
"	6	30 Stunden	0·45	12·0
"	7		0·47	12·5
"	8		0·55	14·5
"	9		0·53	14·0
Kleine Lymphozyten	10	1 bis 6 Stunden	0·62	16·5
" "	11		0·64	17·0
" "	12		0·81	21·5
" "	13		0·59	15·5
" "	14		0·69	18·5
" "	15	30 Stunden	0·60	16·0
" "	16		0·61	16·0
" "	17		0·54	14·5
" "	18		0·60	16·0
Grosse Lymphozyten	19	1 bis 6 Stunden	0·44	11·5
" "	20		0·66	17·5
" "	21	30 Stunden	0·55	14·5
" "	22		0·60	16·0
" "	23		0·51	13·5
" "	24		0·57	15·0

4. Der Einfluss der Elastizität der Flüssigkeit auf die k. W.

Ehe auf die eigentümliche Unabhängigkeit der k. W. von der Gestalt der Teilchen eingegangen wird, sei ein anderer Umstand erörtert, der sich der Beobachtung aufdrängt. Das Serum gehört zu den Flüssigkeiten, bei denen man nicht von vornherein sicher ist, ob es streng dem Poiseuilleschen Gesetz gehorcht, ob es nicht in gewissem Betrage Fliesselastizität zeigt. Nach eigenen Versuchen mit dem Hessschen Apparat[1]) ist reines Serum nur zäh, nicht fliesselastisch. Erst bei einem grösseren Gehalt an Blutkörperchen machen sich merkliche Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz bemerkbar. Immerhin schien es doch notwendig, zu prüfen, ob wirklich der Faktor η streng konstant ist, ob man nicht eine Veränderlichkeit findet, wenn man etwa das äussere Potentialgefälle in einer grösseren Breite variiert. Dies war aber keineswegs der Fall. Die bei kleinem wie bei grösserem Gefälle gefundene k. W. waren streng dem Gefälle proportional, wie es

[1]) Siehe W. R. Hess, Pflüg. Arch. **162**, 187 (1915); Kolloidzeitschr. **24**, 154 (1920); Rothlin, Biochem. Zeitschr. **98**, 34 (1919).

Formel (3) fordert. Dies lehrt Fig. 3, in der die Ergebnisse von drei Versuchsreihen mit roten Blutkörperchen im Serum wiedergegeben sind; es sind die k. W. w dem Potentialgefälle H zugeordnet.

Um nun doch klarzustestellen, welchen Einfluss die Fliesselastizität auszuüben vermag, wurden folgende Versuche angestellt. Zinkstaub wurde in 1%igen Gelatinelösungen suspendiert und in der oben beschriebenen Kammer die k. W. der Teilchen gemessen. Man löste die erforderliche Menge Lichtfiltergelatine (*Agfa*) in Wasser von 45° auf und kühlte die Lösung auf 20° ab. Gemessen wurde zunächst in dem frischen, verhältnismässig leichtflüssigen Sol, und dann immer wieder im Laufe von etwa 18 Stunden, in denen das Sol erstarrt war; und zwar wurde die Lösung flüssig in die Kammer eingesaugt und verfestigte sich dort, ohne von aussen gestört zu werden. Eine Probe der gleichen Lösung befand sich in einem Becherglas und machte es so möglich, qualitativ den Grad der Gelbildung zu beurteilen. Die Ergebnisse waren höchst überraschend. Die Teilchen bewegten sich mit praktisch der gleichen k. W. ganz unabhängig von den elastischen Eigenschaften des Mediums. In der nachfolgenden Tabelle sind die k. W. angeführt, während das Sol zum Gel erstarrte.

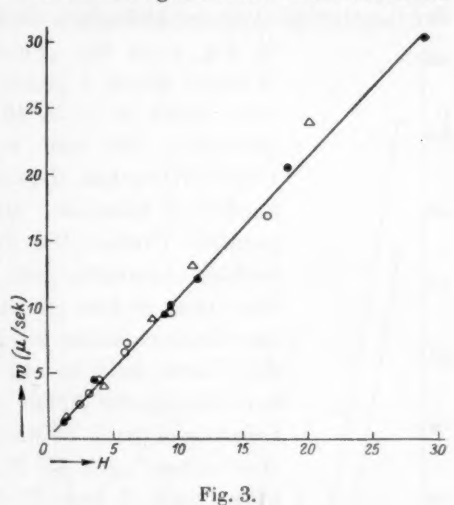


Fig. 3.

Tabelle 4. Einfluss der Elastizität des Mediums auf die k. W. von Zinkstaubteilchen. (t = 20°.)

Alter des Gelatinesols bzw. -gels in Stunden	Eigenschaften des Mediums	u (in μ/sec. für $\frac{1 \text{ Volt}}{\text{cm}}$)
0·5	Sol	0·36
1·0	„	0·35
2·0	Elastisches Sol	0·35
3·0	„ „	0·34
3·5	Weiches Gel	0·33
5·0	Starres Gel	0·36

Um einen zahlenmässigen Begriff davon zu geben, wie stark sich die Fliesselastizität der Gelatinelösung geändert hat, wurde ihr Verhalten im Hessschen Apparat verfolgt. Bei diesem misst man bekanntlich die Durchflussgeschwindigkeit durch ein Kapillare unter dem Einfluss verschiedener Drucke. Das Verhältnis der Durchflusszeit des Sols zu der des Wassers wird kurz als „Zähigkeitskoeffizient" bezeichnet; er fällt bei Flüssigkeiten ohne Fliesselastizität mit der von der Geschwindigkeit unabhängigen Grösse gleichen Namens zusammen.

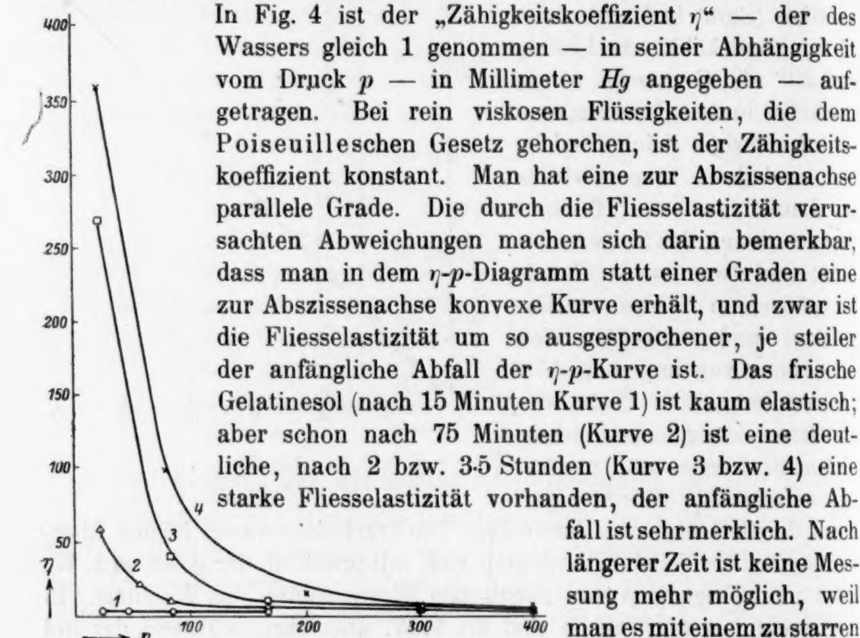


Fig. 4.

In Fig. 4 ist der „Zähigkeitskoeffizient η" — der des Wassers gleich 1 genommen — in seiner Abhängigkeit vom Druck p — in Millimeter Hg angegeben — aufgetragen. Bei rein viskosen Flüssigkeiten, die dem Poiseuilleschen Gesetz gehorchen, ist der Zähigkeitskoeffizient konstant. Man hat eine zur Abszissenachse parallele Grade. Die durch die Fliesselastizität verursachten Abweichungen machen sich darin bemerkbar, dass man in dem η-p-Diagramm statt einer Graden eine zur Abszissenachse konvexe Kurve erhält, und zwar ist die Fliesselastizität um so ausgesprochener, je steiler der anfängliche Abfall der η-p-Kurve ist. Das frische Gelatinesol (nach 15 Minuten Kurve 1) ist kaum elastisch; aber schon nach 75 Minuten (Kurve 2) ist eine deutliche, nach 2 bzw. 3·5 Stunden (Kurve 3 bzw. 4) eine starke Fliesselastizität vorhanden, der anfängliche Abfall ist sehr merklich. Nach längerer Zeit ist keine Messung mehr möglich, weil man es mit einem zu starren Gel zu tun hat; es fliesst nicht mehr, sondern wird durch den Druck nur vorgewölbt und springt bei seinem Aufhören elastisch zurück. Es ist recht merkwürdig, zu sehen, wie in solchen Gelatinegallerten die Zinkstäubchen auch in sehr langen Zeiten nicht sinken, während sie bei der Kataphorese sich so bewegen, als befänden sie sich in einer wenig zähen Flüssigkeit.

Auch sonst entspricht das Verhalten in einem Gel völlig dem in einer Flüssigkeit. Man muss mit der Elektrosmose des Wassers im Gel rechnen. Verfolgt man die k.W. der Teilchen in verschiedenen Kammerhöhen, so beobachtet man dieselbe Änderung mit der Kammerhöhe wie sonst in einer Flüssigkeit. Die Abhängigkeit der k.W. von dem Potential-

gefälle ist wieder völlig gradlinig einem konstanten η-Wert gemäss (siehe Fig. 5). Die dort wiedergegebenen Versuche wurden in einem 1%igen Gel ausgeführt, das 4 Stunden alt war. Die eingezeichnete Figur 5a gibt den Anfangsteil der Kurve in vergrössertem Massstabe wieder, um zu zeigen, dass auch bei dem kleinsten Geschwindigkeitsgefälle keine Abweichung von der Proportionalität statthat.

Die Versuche waren in der Absicht unternommen worden, die Bewegung der Teilchen in Flüssigkeiten verschiedenen Elastizitätsgrades

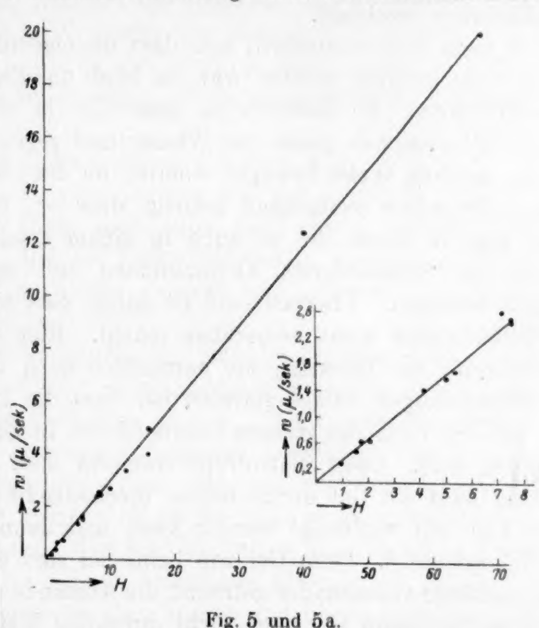


Fig. 5 und 5a.

zu untersuchen. Das merkwürdige Ergebnis rührt die Frage auf: Bewegen sich die Metallteilchen wirklich gegen die Gelatine? Dass dies Bedenken berechtigt war, wurde schon durch folgenden Versuch bewiesen:

Hatte man Luftblasen neben den Zinkstaubteilchen, so bewegten sich beide in dem Gelatinesolen und -gelen mit genau der gleichen Geschwindigkeit. Man gewinnt also den Eindruck, dass die Teilchen fest in der Gelatine eingebettet sind, und dass man tatsächlich die Bewegung der Gelatineteilchen gegen die zwischen ihnen befindliche wässrige Lösung verfolgt. Es kann auch sein, dass die Fremdstoffteilchen stark von Gelatinehüllen umgeben sind, wie man es ja bei der Schutzkolloidwirkung der Gelatine annimmt, und dass sie sich

deshalb völlig wie die umgebenden Gelatineteilchen verhalten. Die Zinkstaubteilchen sind gewissermassen nur die Marken, an denen man die Bewegung der nicht sichtbaren Gelatineteilchen verfolgte. Dies wurde zur Sicherheit, als sich herausstellte, dass die Bewegung der Stäubchen im Gebiete des isoelektrischen Punktes der Gelatine Null wurde, jenseits desselben sich dem Sinne nach umkehrte. Die ursprüngliche Gelatinelösung hatte einen p_H von etwa 5 bis 6. Durch Zusatz von *HCl* wurde er bis auf einen Wert von 3·5 bis 4 verringert. Der p_H wurde mit Hilfe von Indikatoren bestimmt.

Wenn sich auch so herausgestellt hat, dass die eigentliche Absicht des Versuches nicht erreicht worden war, so blieb das Ergebnis nicht minder bemerkenswert. Es bedeutet ja, dass sich in einer solchen Kammer die Gelatineteilchen gegen das Wasser und gegen die Wände in praktisch der gleichen Weise bewegen einerlei, ob die Gelatinelösung solartig flüssig oder schon weitgehend gelartig starr ist; insbesondere müssen sich, wie in einem Sol so auch in einem solchen Gel die Gelatineteilchen in verschiedenen Kammerhöhen mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Überraschend ist dabei, dass sich die Elastizität des Gelzustandes nicht bemerkbar macht. Hier äussert sich eben wohl wiederum die Tatsache, die namentlich auch bei den sog. thixotropen Erscheinungen zutage getreten ist, dass die Unterschiede zwischen Sol und Gel trotz des grossen Unterschiedes in der Elastizität im Grunde gering sind. Unter Thixotropie versteht man bekanntlich die Erscheinung, dass ein Gel durch blosse mechanische Einwirkung wie Schütteln zum Sol verflüssigt werden kann und dann umkehrbar wieder zum Gel erstarrt[1]). Beim Gel wie beim Sol sind die Teilchen durch Flüssigkeitshäute voneinander getrennt, die Abstände der Teilchen voneinander brauchen beim Gel auch nicht durchweg kleiner zu sein als beim Sol; sie sind nur zum Teil anders geordnet, bilden fester verknüpfte Fäden oder Flächen und geben so dem ganzen Gel den charakteristischen Halt. Bei dieser Ordnung sind wohl Veränderungen in dem Aufbau der Ionendoppelschicht um die Teilchen herum bedeutsam. Bei unseren Versuchen kommt es offenbar darauf an, dass unter dem Einfluss des elektrischen Feldes bei der Bewegung der Gelatineteilchen im Sol, wie im Gel die Doppelschicht zwischen Teilchen und umgebender Flüssigkeit verzerrt wird. Aus dem geringen Unterschied zwischen Sol und Gel ist vielleicht zu folgern, dass der Zustand nach der Verzerrung unter dem Einfluss des Feldes für die Kataphorese

[1]) Siehe Szegvari und Frl. Schalek, Kolloid-Zeitschr. **32**, 318 (1923); **33**, 326 (1923); Freundlich und Rosenthal, Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 463 (1926).

wesentlich ist. Ferner braucht die Zahl der geordneten Fäden und Flächen, die dem Gel die hohe Elastizität verleiht, gar nicht so gross zu sein, dass sich für die Mehrzahl der Teilchen ein Unterschied zwischen Sol und Gel stark bemerkbar macht. Es steht im Einklang mit dieser Auffassung, dass Gele, die sich in unseren Versuchen von den Solen noch nicht unterscheiden, selbst noch thixotrop sind. Man kann sie wieder verflüssigen, wenn man sie kräftig schüttelt oder wenn man eine grössere Bleikugel in dem Gefäss, in dem die Gelatinelösung zum Gel erstarrt, hin und her bewegt. Die Thixotropie äussert sich auch darin, dass bei Versuchen im Hessschen Apparat der anfängliche Abfall der η-p-Kurve, der ja ein gewisses Mass für die Elastizität abgibt, bei mehrfachen Strömen der Gelatinelösung durch die Kapillaren immer flacher wird.

Erst in älteren, schon viel starreren Gelatinegelen sind jene geordneten Gebiete ausgedehnter und die Ordnung selbst ist fester. Dann beobachtet man aber auch nicht mehr das von uns beschriebene Verhalten, und die Zinkstaubteilchen werden vom elektrischen Strom sehr viel langsamer bewegt und erfahren auf ihrem Wege starke Störungen[1]).

Ob ein Verhalten, wie das der Zinkstaubteilchen in Gelatine ganz allgemein ist oder ob besondere Bedingungen erfüllt sein müssen, damit ein solches Verhalten eintritt, mag vorerst dahingestellt bleiben und soll durch besondere Versuche aufgeklärt werden. Jedenfalls lehren diese Erfahrungen, dass man bei der Kataphorese von Teilchen in Gegenwart anderer Kolloide mit recht mannigfachen Verhältnissen rechnen muss. Man wird besonders untersuchen müssen, welchen Einfluss das im Serum enthaltene Eiweiss auf die k.W. der roten und weissen Blutkörperchen ausübt und ob man ein Recht hat, einfach die Zähigkeit des Serums bei der Berechnung des ζ-Potentials einzusetzen wie das oben geschehen ist.

5. Einfluss der Gestalt und Grösse der Teilchen auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit.

Wir wenden uns jetzt der früher berührten Tatsache zu, dass sich die Gestalt der Teilchen bei den einfachen Erythrozyten und ihren Anhäufungen gar nicht bemerkbar macht. Man hätte nach der Theorie

[1]) Das Missverhältnis zwischen Starrheit des Gels und k.W. der Zinkstaubteilchen bleibt noch auffallend. Nach 24 Stunden ist die 1%ige Lösung völlig starr, die k.W. der Teilchen ist aber noch immer 25—30% der ursprünglichen. Selbst im völlig harten, konzentrierten Gelen ist die Geschwindigkeit oft noch merkbar vorhanden.

von Debye und Hückel[1]) eher erwarten können, dass einfache Blutkörperchen, etwa stechapfelförmige, dem Grenzfall einer Kugel entsprechen würden, also einen Zahlenkoeffizienten 6 in der Formel 3 erforderten, während bei ausgesprochenen Geldrollen der Fall des Zylinders mit dem Zahlenfaktor 4 vorliegen würde. Ein Unterschied von 30 % ist in den Zahlen der Tabelle 2 nicht vorhanden. Die Abweichungen um den Mittelwert sind regellos, wenn welche vorhanden sind, liegen sie oft in umgekehrter Richtung[2]).

Diese Versuche lassen sich leider nicht mit den Suspensionen von Metallteilchen nachprüfen, weil man in diesen ja offenbar die Bewegung der Gelatineteilchen verfolgt. Es besagt daher nichts, dass in Gelatinesolen und -gelen Zinkstaubteilchen der allerverschiedensten Form und Grösse mit der gleichen Geschwindigkeit wandern. Aber wir glauben nicht, dass etwas Grundsätzliches gegen den Versuch mit den Blutkörperchen eingewandt werden kann.

Es bleibt deshalb der Widerspruch mit der Theorie von Debye und Hückel bestehen, und es ergibt sich die Frage, wie er sich erklären lässt. Nach den Erfahrungen des vorangehenden Abschnittes ist es ein wesentlicher Punkt bei der Kataphorese, dass ein Verzerren der Doppelschicht zwischen Teilchen und umgebender Flüssigkeit statthat. Danach erscheint es recht fraglich, ob es berechtigt ist, die Vernachlässigungen einzuführen, die in der Theorie von Debye und Hückel gemacht werden[3]). Es sind dies die folgenden: Es wird nicht berücksichtigt,

1. dass infolge endlicher Relaxationszeit der die Kugel (allgemeiner: das Teilchen) umgebende Ionenatmosphäre bei der bewegten Kugel die Ladungsverteilung in der Bewegungsrichtung eine Asymmetrie aufweisen wird;

2. dass durch die Flüssigkeitsströmung die Ladungsverteilung abgeändert wird. Uns will scheinen, dass, wenn man diese Umstände berücksichtigt, sich der Einfluss der Teilchengestalt stark verwischen muss. Denn für den Angriffspunkt der elektrischen Kraft kommt dann nur die Fläche in Frage, in der die Doppelschicht verzerrt ist, und diese Fläche ist es auch allein, die für die Reibung massgebend ist. Wächst etwa mit einer Änderung der Teilchengestalt die Verzerrungsfläche, so wächst die elektrische Kraft und die Kraft der Reibung in gleichem Masse. Beide Wirkungen heben sich bezüglich der k.W. auf, der Einfluss der Teilchengestalt fällt heraus.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **25**, 49 (1924); Hückel, Physik. Zeitschr. **25**, 204 (1924).

[2]) Ein gleiches gilt für das Verhalten der Leukozyten und der Blutplättchen.

[3]) Siehe Hückel, Physik. Zeitschr. **25**, 205 (1924) Anmerk. 1.

Noch eine Folgerung lässt sich vielleicht aus diesen Versuchen ziehen, und zwar auf die Natur der Geldrollen. Ihr ζ-Potential ist gar nicht (oder nur sehr wenig) verschieden von dem des einzelnen Erythrozyten. Daraus darf man wohl schliessen, dass sie nicht im eigentlichen Sinne koaguliert sind. Offenbar hat man es mit Gebilden zu tun, ähnlich den von Zocher[1]) gefundenen Solstrukturen. Bei diesen ordnen sich bekanntlich stäbchenförmige Kolloidteilchen in Zweiecke, blättchenförmige in regelmässige Schichten aus parallel zueinander geordnete Teilchen. Letztere werden bei alten Eisenoxydsolen beobachtet.

Zusammenfassung.

1. Wenn man in einer geschlossenen Kammer die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Zinkstaubteilchen in einem 1%igen Gelatinesol untersucht, das im Laufe von mehreren Stunden aus dem Sol- in den Gelzustand übergeht, bleibt die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen innerhalb der Versuchsfehler unverändert. Sie wächst auch proportional mit dem angelegten Potentialgefälle, entsprechend der Annahme eines konstanten, verhältnismässig kleinen Zähigkeitskoeffizienten. Dabei sind die Gele so starr, dass die Teilchen in beliebig langen Zeiten unter dem Einfluss der Schwerkraft nicht mehr sinken.

2. Es ergab sich, dass sich nicht die Metallteilchen im Sol bzw. Gel unabhängig bewegen. Sie bewegen sich vielmehr mit den Gelatineteilchen zusammen, verhalten sich also gewissermassen wie Marken, an denen man die Bewegung der unsichtbaren Teilchen des Sols bzw. Gels verfolgen kann. Dies geht daraus hervor, dass andere in der Gelatinelösung suspendierte Teilchen wie Luftblasen u. dgl. mit der gleichen kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit fortgeführt werden, ferner, dass im isoelektrischen Punkt der Gelatine die Bewegung der Teilchen Null wird und sie auf der anderen Seite dieses Punktes ihr Vorzeichen umkehrt.

3. Das Ergebnis von 1. besagt also, dass sich die Gelatineteilchen gegeneinander und gegen das Dispersionsmittel mit der gleichen Geschwindigkeit bewegen, unabhängig davon, ob die Gelatinelösung als Sol noch merklich flüssig oder als Gel fest ist.

4. Die unter 3. beschriebene Tatsache lässt sich vielleicht folgendermassen erklären: die Elastizität von Gelatinegelen rührt daher, dass die Teilchen zum Teil zu festen Fäden, Flächen u. dgl. gebunden sind,

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **147**, 91 (1925).

die dem Ganzen die Festigkeit verleihen. Diese äussert sich, wenn man das mechanische Verhalten des ganzen Gels untersucht. Bei der Untersuchung der Kataphorese verfolgt man aber die Bewegung in mikroskopischen Gebieten des Gels, die nicht notwendig ebenso stark verfestigt sind; in diesen braucht die Bewegung der Teilchen nicht merklich anders zu sein, als in einem Sol. Vielleicht spielt auch der weitere Umstand eine Rolle, dass bei der Kataphorese im Sol wie im Gel erst derjenige Zustand von Teilchen zur umgebenden Flüssigkeit massgebend ist, wie er nach dem Verzerren der Doppelschicht durch das elektrische Feld vorhanden ist.

5. Die Erythrozyten des Pferdeblutes sind stets negativ geladen und bewegen sich im Pferdeblutserum bei Zimmertemperatur mit einer Geschwindigkeit von 1·01 μ in der Sekunde für 1 Volt/cm.

6. Erythrozyten, die sich zu Geldrollen oder Haufen zusammengelegt oder Stechapfelform angenommen haben, unterscheiden sich in ihrer kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit nicht von einfachen unveränderten roten Blutkörperchen.

7. Auch die weissen Blutkörperchen des Pferdeblutes sind im Pferdeserum stets negativ geladen. Sie wandern durchweg langsamer als die Erythrozyten. Die Leukozyten etwa 50 % langsamer, die Lymphozyten etwa 30 % langsamer. Auch hier war ein Einfluss der Teilchengestalt auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit nicht zu beobachten, und die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit nahm streng proportional dem Potentialgefälle zu.

8. Das Ergebnis von 6. und 7. steht im Widerspruch zu der Theorie von Debye und Hückel, nach der man eine Abhängigkeit von der Teilchengestalt hätte erwarten müssen. Der Widerspruch lässt sich vielleicht im Verein mit 3. und 4. dadurch erklären, dass man bei der Kataphorese nicht den ursprünglichen Zustand der Teilchen gegenüber der Flüssigkeit berücksichtigen muss, sondern den veränderten Zustand, der durch das Verzerren der Doppelschicht bedingt ist.

Über die Kristallstruktur von $MoSi_2$ und WSi_2.

Von

William Zachariasen.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 12. 26.)

Nach einem Vorschlag des Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt wurde eine Strukturuntersuchung von $MoSi_2$ und WSi_2 im Mineralogischen Institut der Universität Oslo vom Verfasser in Angriff genommen.

Die benutzten Präparate wurden von Professor Goldschmidt dargestellt, nach der aluminothermischen Methode, welche O. Hönigschmid[1]) in seinem bekannten Buch angibt. Eine Mischung von Molybdänsäureanhydrid (bzw. Wolframsäureanhydrid), Quarzsand, Aluminiumgriess und Schwefelblumen im geeigneten Mengenverhältnis wurde zur Entzündung gebracht. Das Silizid liess sich aus dem Reaktionsprodukt leicht isolieren durch Behandlung des Regulus abwechselnd mit 10%iger Natronlauge (bei WSi_2 wurde 5%ige Lauge benutzt), 10%iger Salzsäure und 20%iger Salpetersäure.

Hönigschmid beschreibt die $MoSi_2$-Kristalle als vierseitige Prismen, die WSi_2-Kristalle dagegen als sechsseitige Prismen. Die Dichte bestimmte er zu 5·88 bis 6·20 für $MoSi_2$ und 9·3 für WSi_2. Defacqz[2]) hat für WSi_2 den Wert 9·4 gefunden.

Eine mikroskopische Untersuchung unserer Präparate ergab, dass sowohl $MoSi_2$ wie WSi_2 tetragonal kristallisierte. Die Kristalle waren teils langprismatisch, teils vom würfelähnlichen Habitus und zeigten nur ein tetragonales Prisma und Basis. Zwillingsbildungen waren recht häufig; beiden Individuen ist eine Prismenfläche gemeinsam, die c-Achsen durchkreuzen einander unter 60°.

Die Strukturbestimmung wurde mittels der Pulvermethode ausgeführt. Sämtliche Interferenzlinien liessen sich ohne Schwierigkeiten entsprechend einer tetragonalen, quadratischen Form mit $\frac{c}{a} = \sqrt{6}$

[1]) Karbide und Silizide, S. 194 bis 200. Monographien über angewandte Elektrochemie, XLV. Bd. Halle a. S., 1914.

[2]) Compt. rend. **144**, 848 (1907).

indizieren. Um die Gitterdimensionen möglichst genau zu bestimmen, wurden mehrere Diagramme mit Steinsalz als Vergleichssubstanz aufgenommen. Die Tabellen 1 bis 4 enthalten die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung der Pulverphotogramme.

Tabelle 1. Linienverzeichnis einer Pulveraufnahme von $MoSi_2$.

$2d$	Intensität beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ korrig. $K = 0{\cdot}50^\circ$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$h k l$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet
24·8	1	11·33	0·0386	002	0·0391
32·45	2	15·15	0·0683	101	0·0686
38·1	1·5	17·96	0·0951	β 110	0·0958
42·4	5	20·11	0·1182	{110, β 103}	{0·1176, 0·1195}
43·9	0·5	20·85	0·1267	{β 112, β 004}	0·1276
47·2	6	22·50	0·1465	103	0·1467
48·8	2	23·30	0·1565	{112, 004}	{0·1567, 0·1563}
54·2	1	25·99	0·1921	β 200	0·1919
58·8	0·5	28·29	0·2247	{β 114, β 202}	0·2234
60·3	2·5	29·04	0·2356	200	0·2352
62·0	0·75	29·88	0·2483	{β 105, β 211}	0·2475
65·5	2	31·63	0·2751	{114, 202}	{0·2739, 0·2743}
69·2	2·5	33·48	0·3043	{105, 211}	{0·3030, 0·3038}
70·2	1·75	33·97	0·3106	β 213	0·3110
75·0	1·5	36·37	0·3516	006	0·3517
78·8	10	38·26	0·3834	213	0·3819
79·8	0·75	38·76	0·3920	204	0·3915
85·3	0·75	41·61	0·4410	{β 107, β 215, β 301}	0·4400
88·85	5	43·28	0·4699	{220, 116}	{0·4704, 0·4693}
89·95	1	43·83	0·4796	{β 310, β 206}	0·4790
92·7	0·75	45·20	0·5035	β 303	0·5033
				222	0·5095
93·5	1·25	45·60	0·5105	β {224, 312}	0·5106
96·55	3	47·13	0·5371	{107, 215, 301}	{0·5375, 0·5382, 0·5400}
102·4	8	50·04	0·5875	{310, 206}	{0·5880, 0·5869}
105·9	2·5	51·78	0·6173	303	0·6183
106·9	2·5	52·28	0·6256	{224, 212, 008} β {321, 305, 217}	{0·6267, 0·6271, 0·6253} 0·6300

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$2d$	Intensität beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ korrig. $K = 0·50°$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	hkl	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet
111·95	1	54·81	0·6679	β 2 2 6	0·6694
114·9	2	56·27	0·6916	{ β 1 0 9 β 3 2 3 }	{ 0·6923 0·6949 }
120·9	2·5	59·27	0·7388	{ 3 1 4 1 1 8 }	{ 0·7443 0·7429 }
124·95	3·5	61·29	0·7691	{ 3 2 1 3 0 5 2 1 7 }	{ 0·7752 0·7744 0·7727 }

Cu-Strahlung. Kameradurchmesser 57·45 mm. Stäbchendicke 1·1 mm.

$a = 3·18$ Å $\quad c = 7·79$ Å.

Tabelle 2. Linienverzeichnis einer Pulveraufnahme von WSi_2.

$2d$	Intensität beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ korrig. $K = 0·50°$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	hkl	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet
22·3	0·5	10·00	0·0301	β 0 0 2	0·0313
24·8	2·5	11·24	0·0380	0 0 2	0·0384
29·2	0·75	13·42	0·0539	β 1 0 1	0·0549
32·4	5	15·00	0·0670	1 0 1	0·0675
38·1	1	17·82	0·0937	β 1 1 0	0·0943
42·4	6	19·95	0·1165	1 1 0 β 1 0 3	{ 0·1158 0·1175 }
43·95	1	20·72	0·1252	β { 1 1 2 0 0 4 }	0·1256
47·2	10	22·33	0·1444	1 0 3	0·1443
48·8	3	23·12	0·1542	{ 1 1 2 0 0 4 }	{ 0·1542 0·1536 }
54·1	1	25·75	0·1888	β 2 0 0	0·1886
58·55	1	27·96	0·2198	β { 1 1 4 2 0 2 }	0·2199
60·2	2·5	28·77	0·2317	2 0 0	0·2316
61·95	1	29·64	0·2446	β { 1 0 5 2 1 1 }	0·2436
65·4	3	31·34	0·2705	{ 1 1 4 2 0 2 }	{ 0·2694 0·2700 }
69·1	4·5	33·17	0·2993	{ 1 0 5 2 1 1 }	{ 0·2979 0·2991 }
70·1	1	33·67	0·3074	β 2 1 3	0·3061
74·8	1·5	35·99	0·3453	0 0 6	0·3455
78·55	10	37·86	0·3767	2 1 3	0·3759
79·6	1	38·38	0·3854	2 0 4	0·3852
82·5	0·5	39·81	0·4119	β 2 2 2	0·4085
85·2	1	41·15	0·4331	β { 1 0 7 2 1 5 3 0 1 }	0·4322
88·6	4·5	42·83	0·4622	{ 2 2 0 1 1 6 }	{ 0·4632 0·4613 }

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2d$	Intensität beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ korrig. $K = 0.50^\circ$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$h\,k\,l$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet
89·8	1	43·42	0·4725	β {310, 206}	0·4715
93·3	2	45·16	0·5028	222	0·5016
96·45	4·5	46·72	0·5300	{107, 215, 301}	{0·5282, 0·5295, 0·5307}
102·2	5	49·57	0·5794	{310, 206}	{0·5790, 0·5771}
105·45	2	51·18	0·6071	303	0·6075
106·9	3	51·89	0·6191	{224, 312, 008}	{0·6168, 0·6174, 0·6142}
111·8	0·75	54·32	0·6600	β 226	0·6585
114·6	1	55·70	0·6824	β {109, 323}	0·6833
120·8	2·5	58·77	0·7311	{314, 118}	{0·7326, 0·7300}
124·9	5	60·80	0·7620	{321, 305, 217}	{0·7623, 0·7611, 0·7598}
131·2	2·5	63·93	0·8069	226	0·8087

Cu-Strahlung. Kameradurchmesser 57·85 mm. Stäbchendicke 1·1 mm.

$a = 3{\cdot}20$ Å $c = 7{\cdot}86$ Å.

Tabelle 3. $MoSi_2 + NaCl$.

$2d$	$\frac{\vartheta}{2}$ rohe Winkel	*NaCl* Indizes	*NaCl* $\frac{\vartheta}{2}$ theor.	K	$MoSi_2$ $\frac{\vartheta}{2}$ korr.	$MoSi_2$ $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	$MoSi_2$ Indizes	$MoSi_2$ $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.
38·35	18·59	β 200	18·16	0·43				
40·2	19·51			0·42	19·09	0·1070	101	0·1064
42·2	20·51	200	20·10	0·41				
52·5	25·64			0·37	25·27	0·1824	110	0·1826
59·0	28·89			0·34	28·55	0·2285	103	0·2276
60·05	29·42	220	29·08	0·34				
61·0	29·88			0·34	29·54	0·2431	{112, 004}	{0·2436, 0·2422}
75·0	36·87	222	36·53	0·34				
76·4	37·57			0·34	37·23	0·3660	200	0·3652
83·55	41·14			0·36	40·78	0·4266	{114, 202}	{0·4248, 0·4262}
88·9	43·80	400	43·42	0·38				
97·15	47·92			0·42	47·50	0·5436	006	0·5450
102·9	50·79	(420)		0·43	50·36	0·5930	213	0·5928
117·0	57·82	422	57·33	0·49				

Fe-Strahlung. $FeK\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·45 mm. Stäbchendicke 1·1 mm.

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (h^2 + k^2) \cdot 0{\cdot}0913 + l^2 \cdot 0{\cdot}01514 \qquad a = 3{\cdot}200 \text{ Å} \qquad c = 7{\cdot}859 \text{ Å}.$$

Tabelle 4. $WSi_2 + NaCl$.

$2d$	$\frac{\vartheta}{2}$ rohe Winkel	$NaCl$ Indizes	$NaCl$ $\frac{\vartheta}{2}$ theor.	K	WSi_2 $\frac{\vartheta}{2}$ korr.	WSi_2 $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ gef.	WSi_2 Indizes	WSi_2 $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.
30·6	14·73			0·47	14·26	0·0607	0 0 2	0·0604
38·6	18·71	β 2 0 0	18·16	0·55				
40·4	19·61			0·57	19·04	0·1064	1 0 1	0·1057
42·55	20·69	2 0 0	20·10	0·59				
53·0	25·89			0·69	25·20	0·1813	1 1 0	0·1814
54·95	26·87	β 2 2 0	26·15	0·72				
59·5	29·14			0·74	28·40	0·2262	1 0 3	0·2263
60·9	29·83	2 2 0	29·08	0·75				
61·55	30·16			0·75	29·41	0·2412	{1 1 2, 0 0 4}	{0·2418, 0·2410}
75·9	37·32	2 2 2	36·53	0·79				
77·0	37·87			0·79	37·08	0·3636	2 0 0	0·3627
84·1	41·42			0·81	40·61	0·4237	{1 1 4, 2 0 2}	{0·4224, 0·4231}
89·75	44·23	4 0 0	43·42	0·81				
97·85	48·29			0·83	47·44	0·5425	0 0 6	0·5423
103·45	51·07	(4 2 0)		0·84	50·23	0·5908	2 1 3	0·5890
105·0	51·84			0·84	51·00	0·6040	2 0 4	0·6037
117·75	58·20	4 2 2	57·33	0·87				
119·9	59.27			0·88	58·39	0·7253	{2 2 0, 1 1 6}	{0·7254, 0·7237}

Fe-Strahlung. $Fe-K\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·40 mm. Stäbchendicke 1·1 mm.

$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = (h^2+k^2)\,0{\cdot}09068 + l^2\cdot 0{\cdot}01506 \qquad a = 3{\cdot}211$ Å $\qquad c = 7{\cdot}879$ Å.

Die Gitterdimensionen ergaben sich zu:

$$MoSi_2\colon\ \boldsymbol{a = 3{\cdot}200 \pm 0{\cdot}005} \text{ Å},\ \boldsymbol{c = 7{\cdot}861 \pm 0{\cdot}005} \text{ Å},\ \frac{c}{a} = 2{\cdot}457,$$

$$WSi_2\colon\ \boldsymbol{a = 3{\cdot}212 \pm 0{\cdot}005} \text{ Å},\ \boldsymbol{c = 7{\cdot}880 \pm 0{\cdot}005} \text{ Å},\ \frac{c}{a} = 2{\cdot}453.$$

Die Dichteangaben entsprechen zwei Molekülen RSi_2 in der gefundenen Elementarzelle. Wir berechnen die Dichten 6·24 für $MoSi_2$ und 9·75 für WSi_2, während 5·88 bis 6·20 bzw. 9·3 und 9·4 gefunden sind.

Die Elementarzelle enthält demnach 2 Atome *Mo* (bzw. *W*) und 4 Atome *Si*. Da nur Reflexe mit *hkl*, alle Indizes gerade oder zwei ungerade und einer gerade beobachtet sind, ist das zugrunde liegende Gitter körperzentriert. Nehmen wir an, dass die 2 *Mo*-Atome gleichwertig sind, ebenso die 4 *Si*-Atome, so kommen nur die folgenden tetragonalen Raumgruppen in Betracht:

$$S_4^2,\ V_d^{11},\ C_4^5,\ C_{4h}^5,\ C_{4v}^9,\ D_4^9 \text{ und } D_{4h}^{17}.$$

Aber die zwei- und vierzähligen Positionen von V_d^{11}, C_{4h}^5, D_4^9 und D_{4h}^{17} sind identisch, ebenso die von C_4^5 und C_{4v}^9, derart, dass nur S_4^2, C_{4v}^9 und D_{4h}^{17} erübrigt.

Die Positionen dieser Raumgruppen sind[1]):

S_4^2 a) $(0\,0\,0)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,\tfrac12)$ e) $(0\,0\,u)\,(0\,0\,\bar u)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,u+\tfrac12)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,\tfrac12-u)$
b) $(0\,0\,\tfrac12)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,0)$ f) $(0\,\tfrac12\,u)\,(\tfrac12\,0\,\bar u)\,(\tfrac12\,0\,u+\tfrac12)\,(0\,\tfrac12\,\tfrac12-u)$
c) $(0\,\tfrac12\,\tfrac14)\,(\tfrac12\,0\,\tfrac34)$
d) $(\tfrac12\,0\,\tfrac14)\,(0\,\tfrac12\,\tfrac34)$

C_{4v}^9 a) $(0\,0\,u)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,u+\tfrac12)$ b) $(0\,\tfrac12\,u)\,(\tfrac12\,0\,u)\,(\tfrac12\,0\,u+\tfrac12)\,(0\,\tfrac12\,u+\tfrac12)$

D_{4h}^{17} a) $(0\,0\,0)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,\tfrac12)$ c) $(0\,\tfrac12\,0)\,(\tfrac12\,0\,0)\,(\tfrac12\,0\,\tfrac12)\,(0\,\tfrac12\,\tfrac12)$
b) $(0\,0\,\tfrac12)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,0)$ d) $(0\,\tfrac12\,\tfrac14)\,(\tfrac12\,0\,\tfrac14)\,(0\,\tfrac12\,\tfrac34)\,(\tfrac12\,0\,\tfrac34)$
e) $(0\,0\,u)\,(0\,0\,\bar u)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,u+\tfrac12)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,\tfrac12-u)$.

Eine Überlegung zeigt, dass nur drei verschiedene Anordnungen aus diesen Raumgruppen abgeleitet werden können[2]), nämlich:

I. *Mo* $(0\,0\,0)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,\tfrac12)$, *Si* $(0\,\tfrac12\,u)\,(\tfrac12\,0\,\bar u)\,(\tfrac12\,0\,u+\tfrac12)\,(0\,\tfrac12\,\tfrac12-u)$
II. *Mo* $(0\,0\,0)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,\tfrac12)$, *Si* $(0\,\tfrac12\,u)\,(\tfrac12\,0\,u)\,(\tfrac12\,0\,u+\tfrac12)\,(0\,\tfrac12\,u+\tfrac12)$
III. *Mo* $(0\,0\,0)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,\tfrac12)$, *Si* $(0\,0\,u)\,(0\,0\,\bar u)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,u+\tfrac12)\,(\tfrac12\,\tfrac12\,\tfrac12-u)$.

Die Intensitäten habe ich nach dem üblichen Ausdruck:

$$J \sim \frac{A^2+B^2}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\cdot s\cdot\frac{1+\cos^2\vartheta}{2\cos\frac{\vartheta}{2}}$$

berechnet. Das Streuvermögen wurde proportional der Atomnummer angenommen.

Eine Entscheidung zwischen den drei Anordnungen kann leicht getroffen werden, wenn wir die Reflexe 110 und 200 berücksichtigen. Die Tabelle 5 zeigt die Unbrauchbarkeit der Strukturen I und II.

Tabelle 5. Auswahl der richtigen Raumgruppe.

hkl	Strukturamplitude		Intensität		
	Anordnung I u. II	Anordnung III	Anord. I u. II	Anord. III	beobachtet
110	2*Mo* — 4*Si*	2*Mo* + 4*Si*	8	5	5
200	2*Mo* + 4*Si*	2*Mo* + 4*Si*	100	2·5	2·5

Es bleibt demnach nur Anordnung III übrig. Diese Struktur kann u. a. aus der holoedrischen Raumgruppe D_{4h}^{17} abgeleitet werden, weshalb die Symmetrie der Anordnung selbst ebenfalls holoedrisch ist.

---

[1]) R. W. G. Wyckoff, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-Groups. Washington 1922.

[2]) Auch die Raumgruppen V_d^4, C_{4h}^2, C_{4h}^4, C_{4v}^4, C_{4v}^6, D_4^5, D_4^6, D_{4h}^4, D_{4h}^6, D_{4h}^9, D_{4h}^{12}, D_{4h}^{14}, D_{4h}^{15} können körperzentrierte Anordnungen geben, die aber mit einer der Strukturen I, II oder III identisch sind.

Die Positionen der Si-Atome sind noch unbestimmt, da sie durch einen Freiheitsgrad charakterisiert sind. Eine rohe Überlegung zeigt, dass der Parameter u einen Wert um $\frac{1}{3}$ herum besitzen muss, da sämtliche Reflexe mit $l = 0, 3, 6$ usw. grosse Schwärzung aufweisen. Die Intensität der Reflexe 006, 204 und 222 gestattet eine genaue Bestimmung des Parameters, wie Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6. Bestimmung des Parameters.

hkl	Berechnete Intensität für verschiedene Werte des Parameters (im Winkelmass)						Intensität beobachtet
	110°	115°	120°	125°	130°	135°	
006	9	13	14	13	9	5	1·5
204	23	14	10	4·5	2	2	0·75
222	4	5	8	8	13	14	0·5

Wir finden $u = 0{\cdot}333 \pm 0{\cdot}015$ (120° ± 5° im Winkelmass).

Tabelle 7. Berechnete Intensitäten.

hkl	$MoSi_2$ Intensität		WSi_2 Intensität		hkl	$MoSi_2$ Intensität		WSi_2 Intensität	
	ber.	beob.	ber.	beob.		ber.	beob.	ber.	beob.
002	2·0	1	5	2·5	222	0·5	1·25[1]	1·1	2[1]
101	4·2	2	11	5	107	0·5		1·1	
110	7·1	5[1]	8·5	6[1]	215	0·9	} 3·0	2·2	} 4·5
103	11·0	6	13	10	301	0·4		1·1	
112	1·6	} 2	4·1	} 3	310	2·8	} 8	3·4	} 5
004	0·4		1·0		206	2·8		3·4	
200	3·1	2·5	3·7	2·5	303	2·8	2·5	3·4	2
114	0·8	} 2	2·1	} 3	224	0·5		1·1	
202	0·8		2·1		312	0·9	} 2·5[1]	2·2	} 3[1]
105	0·7	} 2·5	1·8	} 4·5	008	0·1		0·3	
211	1·5		3·7		314	1·0	} 2·5	2·6	} 2·5
006	1·0	1·5	1·1	1·5	118	0·5		1·3	
213	6·8	10	8·2	10	321	1·1		2·7	
204	0·5	0·75	1·4	1	305	0·5	} 3	1·4	} 5
220	1·5	} 5	1·8	} 4·5	217	1·1		2·7	
116	3·0		3·6		226	—	—	4·3	2·5

Die Tabelle 7 enthält die berechneten Schwärzungen unter Annahme $u = \frac{1}{3}$, und zwar ist gute Übereinstimmung mit den beobachteten Daten erreicht. $MoSi_2$ und WSi_2 besitzen demnach folgende Kristallstruktur:

Mo bzw. W in $(0\,0\,0)\,(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$, Si in $(0\,0\,\frac{1}{3})\,(0\,0\,\frac{2}{3})\,(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{6})\,(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{5}{6})$.

[1]) Koinzidenz mit β-Linien.

Die gefundene Anordnung stellt einen bisher nicht beobachteten Strukturtypus dar, weshalb seine geometrischen Eigenschaften näher besprochen werden sollen.

Die Fig. 1 zeigt die Elementarzelle. Der Abstand *Mo—Si* beträgt 2·620 Å (*A—C*) und 2·615 Å (*B—C*). Diese Abstände sind genau gleich gross, wenn $u = \frac{\frac{1}{4}c^2 + \frac{1}{2}a^2}{c^2} = 0{\cdot}3329$, während wir $u = 0{\cdot}333 \pm 0{\cdot}015$ gefunden haben. Für $u = 0{\cdot}3329$ ist *Mo—Si* = 2·617 Å. Für WSi_2 berechnet man in ähnlicher Weise $u = 0{\cdot}3331$ und *W—Si* = 2·625 Å. Der Abstand *Si—Si* beträgt 2·627 Å bei $MoSi_2$ und 2·630 bei WSi_2.

Die Wirkungsradien der Atome im metallischen Zustand sind nach V. M. Goldschmidt[1]: $r_{Si} = 1{\cdot}18$ Å, $r_{Mo} = 1{\cdot}36$ Å und $r_W = 1{\cdot}37$ Å. Man berechnet demnach *Mo—Si* = 2·54 Å und *W—Si* = 2·55 Å, also merkbar kleinere Werte als gefunden aus der vorliegenden Struktur. Dies ist sehr plausibel, da der Radius 1·18 Å des *Si* aus einer Struktur der Koordinationszahl 4 (Diamanttypus) ermittelt ist, der Radius 1·36 Å des *Mo* und 1·37 Å des *W* aus einer Struktur der Koordinationszahl 8. In der hier beschriebenen Kristallart ist jedes Atom von 10 Nachbarn im gleichen Abstande umgeben. Nach der von V. M. Goldschmidt gefundenen Regel nimmt der Abstand zweier Partikeln zu, wenn die Koordinationszahl steigt, in unserem Falle von 4 und 8 auf 10. Die Zunahme des Partikelabstandes ist hier nach meinen Ergebnissen 3·0%.

Die Fig. 2 und 3 zeigen die Konfiguration um ein *Mo*-Atom und um ein *Si*-Atom.

Aus Fig. 4 können einige interessante Eigenschaften der Struktur abgeleitet werden. Die Papierebene stellt die Fläche 110 vor. Jedes Atom ist in dieser Ebene von 6 anderen umgeben, ein *Si*-Atom von 3 *Mo*-Atomen und 3 *Si*-Atomen, ein *Mo*-Atom von 6 *Si*-Atomen. Die 6 umgebenden Atome bilden ein reguläres Sechseck. Die Struktur besitzt demnach einen pseudohexagonalen Charakter, der auch in den Sinusquadraten zum Ausdruck kommt. Trotz der zweifellos tetragonalen Symmetrie der Kristalle können nämlich die Sinusquadraten einer hexagonalen quadratischen Form mit $\frac{c'}{a'} = 1{\cdot}00$ und $c' = a' = a\sqrt{2}$ zugeordnet werden. Die hexagonale Basisebene fällt mit dem tetragonalen Prisma 110 zusammen. Die Atomkoordinaten, auf hexagonale Achsen bezogen, werden:

$$Mo\ (0\,0\,0)\,(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}),\quad Si\ (\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,0)\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0)\,(\tfrac{1}{6}\,\tfrac{5}{6}\,\tfrac{1}{2})\,(\tfrac{5}{6}\,\tfrac{1}{6}\,\tfrac{1}{2}).$$

[1]) Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII. Oslo 1926.

Die zweite Eigenschaft der Struktur, welche wir aus Fig. 4 ableiten können, betrifft die Zwillingsbildung. Wie früher erwähnt wurde, bildet das $MoSi_2$ und das WSi_2 Zwillingskristalle, charakterisiert durch folgende Eigenschaften: Die beiden Individuen haben eine Prismenfläche gemein-

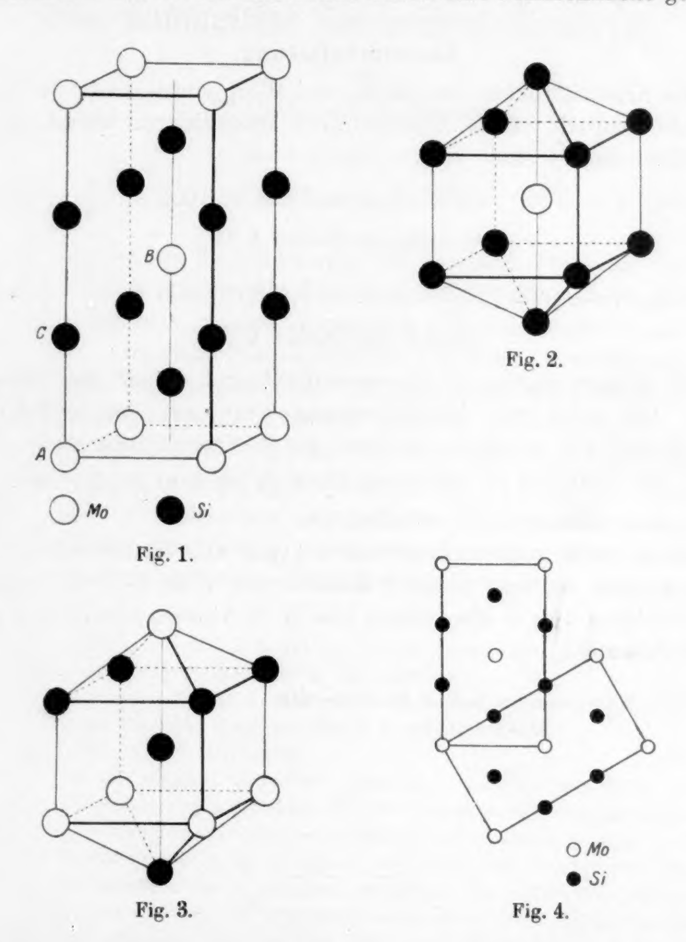


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

sam und durchkreuzen einander unter einem Winkel von 60°, d. h. die Zwillingsebene liegt in der Zone zwischen der Basis und dem auftretenden tetragonalen Prisma; der Normalwinkel zwischen der Basis und dieser Fläche ist 30°.

Eine Überlegung ergab, dass diese Zwillingsbildung in folgender Weise gedeutet werden könnte. Die Kristalle zeigen Basis und das

tetragonale Prisma 1 1 0. Die Fläche 1 1 3 wird demnach die Zwillingsebene.

Die Neigung zur Zwillingsbildung nach diesem Gesetz geht ohne weiteres aus der Fig. 4 hervor.

Zusammenfassung.

Die Kristallstruktur von $MoSi_2$ und WSi_2 wurde nach der Pulvermethode ermittelt. Diese Verbindungen kristallisieren tetragonal. Die Gitterdimensionen sind:

$$MoSi_2: \; a = 3{\cdot}200 \pm 0{\cdot}005 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}861 \pm 0{\cdot}005 \text{ Å}, \quad \frac{c}{a} = 2{\cdot}457.$$

Berechnete Dichte 6·24.

$$WSi_2: \; a = 3{\cdot}212 \pm 0{\cdot}005 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}880 \pm 0{\cdot}005 \text{ Å}, \quad \frac{c}{a} = 2{\cdot}453.$$

Berechnete Dichte 9·75.

Die Elementarzelle ist körperzentriert und enthält zwei Moleküle RSi_2. Die gefundene Atomanordnung kann aus der holoedrischen Raumgruppe D_{4h}^{17} abgeleitet werden; die Atompositionen sind:

$$R \; (0\,0\,0) \; (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}), \quad Si \; (0\,0\,u) \; (0\,0\,\bar{u}) \; (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}+u) \; (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}-u),$$

wobei $u = 0{\cdot}333 \pm 0{\cdot}015$ gefunden ist.

Die Struktur gehört einem neuen Typus an. Ein *Mo*-Atom ist von 10 *Si*-Atomen in dem Abstand 2·617 Å (bei WSi_2 2·625 Å) umgeben; jedes *Si*-Atom von 5 *Mo*-Atomen und 5 *Si*-Atomen ebenfalls in demselben Abstand.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

30. April 1927.

Das Raumgitter des gelben Bleioxyds.

Von

F. Halla und **F. Pawlek.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 27.)

Von den beiden Modifikationen des Bleioxyds *PbO*, der roten und der gelben, deren polymorphe Beziehung bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war, ist nur die erstere röntgenographisch untersucht worden [1] [2] [3]. Die gelbe Modifikation hat sich einer Strukturbestimmung bisher deshalb entzogen, weil sie nach den gebräuchlichen Methoden [4] nicht in Form geeigneter grösserer Kristalle zu erhalten ist. Kohlschütter und Scherrer [5] geben zwar ein Pulverdiagramm des gelben Bleioxyds wieder, jedoch ohne Vermessung; letzteres wohl aus dem Grunde, weil die zahlreichen Linien dieser niedrigsymmetrischen Form eine Indizierung aussichtslos erscheinen liessen [6]. Uns wurde eine eingehendere Strukturbestimmung dadurch ermöglicht, dass uns Herr

---

[1] R. A. Dickinson und J. B. Friauf, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2457 (1925).

[2] G. R. Levi, Nuovo Cim. N. S. **2**, 335 (1924).

[3] G. R. Levi und R. Natta, Nuovo Cim. N. S. **3**, 114 (1926).

[4] Vgl. etwa Vanino, Präparat. Chemie 4. Aufl., Bd. I, 584.

[5] Helv. Chim. acta **7**, 337 (1924).

[6] Es war uns möglich, unter der plausiblen — und wie sich später zeigte zutreffenden — Annahme von 4 Molekeln *PbO* im Elementarkörper aus der Dichte 9·52 [7] und aus dem von Nordenskiöld [8] bestimmten Achsenverhältnisse (s. w. u.) die Kantenlängen des Elementarkörpers zu errechnen und damit eine quadratische Form aufzustellen, die 57 von 59 Linien zu indizieren gestattete. Die spätere Untersuchung zeigte jedoch, dass wegen des unrichtig gewählten Achsenverhältnisses die quadratische Form falsch war: ein neuerlicher Hinweis, dass man in der Bewertung einer nur aus dem Pulverdiagramm hergeleiteten quadratischen Form sehr vorsichtig zu sein hat, worauf erst kürzlich Jaeger und Terpstra [9] eindringlich hingewiesen haben [vgl. auch Hassel und Mark [10]].

[7] Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 265 (1906).

[8] Pogg. Ann. **49**, 403 (1861).

[9] F. M. Jaeger, P. Terpstra und H. G. Westenbrink, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam Wisk. en Natk. Afd. **35**, 832 (1926); Zeitschr. f. Kristallographie **63**, 318 (1926).

[10] Zeitschr. f. Physik **25**, 325 (1924).

Geh.-Rat Prof. Windaus in entgegenkommender Weise ein geeignetes Präparat aus der Sammlung des Göttinger Chemischen Institutes überliess, wofür wir ihm unseren besonderen Dank sagen.

Die Präparate.

Gelbes Bleioxyd wird von Groth[1] in die rhombisch-dipyramidale Klasse eingereiht, besitzt nach Nordenskiöld[2] ein Achsenverhältnis $a:b:c = 0.6706 ; 1 : 0.9764$ und bildet dünne Täfelchen nach (1 0 0). Das erwähnte Göttinger Präparat entsprach in seinem Habitus der von Groth gegebenen Beschreibung; wir haben, in unwesentlicher Abweichung, die Ebene der Tafel im folgenden mit (0 0 1) bezeichnet. Entsprechend dieser Bezeichnungsweise ergaben sich die Richtungen der a- und b-Achse als die der beiden aufeinander senkrechten Auslöschungsrichtungen in dieser Ebene, nach denen auch die Orientierung bei den Drehkristall- und Schwenkaufnahmen vorgenommen wurde, und die Richtung der c-Achse als die Blättchennormale. Die Blättchen waren bis 7 mm lang bzw. breit, teils durch gerade Kanten, teils durch Bruchränder begrenzt. Sie zeigten mitunter zwei Systeme paralleler Streifen, die sich auf einer Geraden schneiden[3]. Eine Verwendung dieses Präparates in gepulvertem Zustande für Debye-Scherrer-Aufnahmen verbot sich aus dem Grunde, weil durch Reiben, Pulvern usw. die gelbe Modifikation sich teilweise in die rote umwandelt[4]. Es wurde daher für die Pulveraufnahmen ein Präparat verwendet, das durch Auflösen von 1 Teil $Pb(OH)_2$ in einer Lösung von 7 Teilen KOH in 14 Teilen Wasser in der Wärme und rasches Abkühlen in Form feiner gelblich-grüner Schüppchen erhalten wurde. Bei Versuchen, grössere Kristalle durch langsames Abkühlen dieser Lösung zu erzielen, bildeten sich immer auch Produkte, deren Färbung zwischen der der roten und gelben Modifikation lag (unter dem Mikroskop gelbbraune bis rotbraune quadratische Tafeln und rotviolette Oktaeder). Die Pulverdiagramme dieser Mischprodukte, ebenso wie jene von gepulvertem gelben PbO, liessen keine zweifelsfreie Zuordnung zu einer dieser beiden Modifikationen zu, ein Verhalten, das gelegentlich untersucht werden soll.

[1] P. Groth, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie, München 1921 bei Oldenburg, S. 169.

[2] Pogg. Ann. **49**, 403 (1861).

[3] Nach einer freundlichen Mitteilung Herrn Prof. Ruers dürften sie ein bei einem hüttenmännischen Prozess entstandenes Zufallsprodukt sein. Ausserdem enthielt das Präparat kleine, wohl ausgebildete Kristalle, anscheinend der roten Modifikation, die noch untersucht werden sollen.

[4] Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 265 (1906).

Isolierte Schüppchen, die aus der Lösung hergestellt waren, gaben kein reines Lauediagramm, sondern das Bild einer Walztextur mit (001) als Gleitebene. Einer derartigen bevorzugten gegenseitigen Orientierbarkeit der Blättchen ist es auch zuzuschreiben, dass bei Pulveraufnahmen manche Interferenzringe eine deutlich wahrnehmbare Verstärkung zeigen,

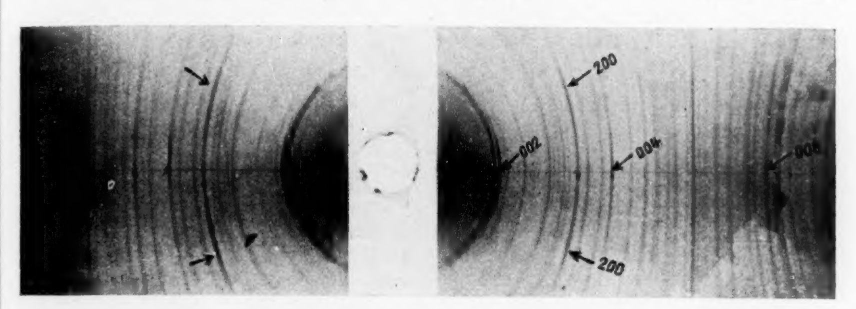


Fig. 1. Debye-Scherrer-Diagramm „DS 32“ von schüppchenförmigem gelben Bleioxyd. CuK-Strahlung.

so die aufeinanderfolgenden Ordnungen von (001) im Äquator und die von (200) in der Umgebung der entsprechenden Schichtlinienpunkte (vgl. Fig. 1).

Apparatur.

Die verwendete Röntgenstrahlung entstammte einer Ionenröhre nach Siegbahn-Hadding (älterer Typus), die durchgängig mit 50 KV eff. und 30 Milliamp. betrieben wurde. Der Strom wurde von einem 7·5 KW Hochspannungstransformator der Firma Siemens & Halske mit rotierendem Gleichrichter geliefert, eine Einrichtung, die sich nach unseren Erfahrungen besser bewährt hat, als die viel weniger leistungsfähigen Ventilröhren. Mantel und Antikathode der Röhre waren geerdet. Als Vorvakuum diente ein Glasballon von 16 Liter Inhalt, der mittels einer ständig eingebauten Ölpumpe von Pfeiffer nur nach jedem Auseinandernehmen der Apparatur evakuiert wurde. Das Hochvakuum wurde von einer dreistufigen Gaede-Pumpe „Ganz aus Stahl“ der Firma Leybold erzeugt. Die infolge der hohen Leistung der Pumpe notwendige künstliche Verschlechterung des Vakuums zwecks Aufrechterhaltung des richtigen Entladungsdruckes wurde durch einen Kapillarhahn bewirkt, der aber, nicht wie dies sonst üblich, die Verbindung mit einem gesonderten Vorvakuum herstellte, sondern, nach einer von Herrn R. Staufer getroffenen Anordnung, die Röhre wieder mit dem Vorvakuumballon ver-

band. Ein Nachstellen des Kapillarhahnes während der Arbeit erübrigt sich dann zumeist, besonders bei kleineren Stromstärken, wo die Apparatur ganz sich selbst überlassen bleiben kann.

Die Aufnahmen[1].

Die Pulveraufnahmen wie die Drehkristallaufnahmen wurden in einer zylindrischen Debye-Scherrer-Kamera vom effektiven Radius $28{\cdot}7_6$ mm, die Schwenkaufnahmen in der von Mark und Wigner[2] beschriebenen modifizierten Seemann-Kamera hergestellt. Bei den Drehkristallaufnahmen musste die Einstellung des Kristalls, mangels einer Goniometereinrichtung, von Hand aus geschehen, führte aber trotzdem zum Ziele, wie z. B. die in Fig. 2 abgebildete Aufnahme zeigt. Die Schwierigkeit bei den Aufnahmen um die beiden anderen Achsen

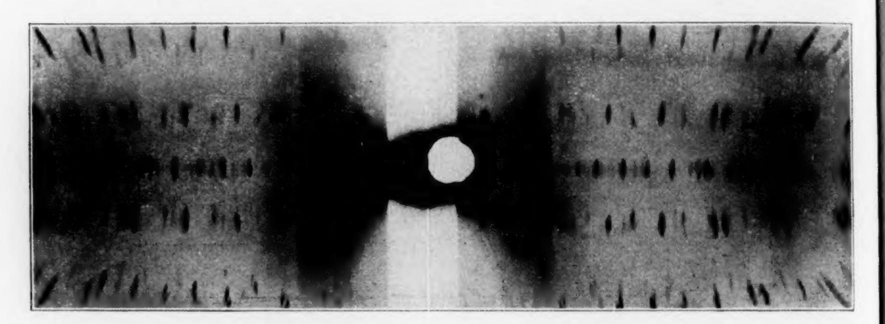


Fig. 2. Drehkristallaufnahme „D.K. 7" um [010]; *CuK*-Strahlung; 3000 Milliamp.-Min.

lag weniger in deren Parallelstellung zur Drehachse, als in der genauen Zentrierung. Wo diese nicht voll erreicht wird, tritt jeder Reflex als Doppellinie auf, entsprechend den beiden parallelen gleichweit exzentrisch von der Drehachse abliegenden Reflexionsstellungen, die auf eine volle Umdrehung kommen. Die Doppellinien waren aber in allen Fällen als unzweifelhaft zueinandergehörig zu erkennen und die richtige Lage der Reflexe ohne weiteres durch Halbieren des Einzellinienabstandes zu interpolieren. Durch die einseitige Ausbildung der Kristallblättchen nach (001) ergibt sich auch, dass mit bevorzugter Intensität die Bragg-Reflexe auftreten. Die gleiche Ursache bewirkt, dass bei den Drehkristallaufnahmen um [001] die Reflexionen im Äquator des Diagramms

[1] Das hierzu verwendete Photomaterial (doppelt-gegossene „Agfa"-Röntgenfilms, „Agfa"-Rodinal als Standentwickler 1 : 30) wurde uns von der Wiener Vertretung der „Agfa" kostenlos zur Verfügung gestellt, wofür wir hiermit bestens danken.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 398 (1924).

durch die starke Eigenabsorption des Blättchens bis zur Unkenntlichkeit geschwächt sind. Die Zurichtung der Kristalle für die Drehkristallaufnahme nach [1 1 0] erfolgte derart, dass in einem Kristallblättchen zunächst durch eine Laueaufnahme *a*- und *b*-Richtung festgelegt wurden, letztere dann auch makroskopisch durch den Winkel, den sie mit der oberwähnten Streifung einschloss. Diese Blättchen wurden nun mit Kanadabalsam auf einen Objektträger gekittet und mit diesem über ein Papier gelegt, auf dem die *a*-, *b*- und [1 1 0]-Richtung eingezeichnet waren[1]. Nach letzterer Richtung wurde das Blättchen nun mit dem Messer sorgfältig durchtrennt und die so erhaltene Bruchkante als Drehachse einjustiert. Bei den Schwenkaufnahmen konnte wiederum nur die (0 0 1)-Ebene eingestellt und die *c*-Translation mit grösserer Genauigkeit festgestellt werden. Auch die Laueaufnahme war nur nach (0 0 1) möglich.

Auswertung der Diagramme.

Die numerischen Ergebnisse der Drehkristallaufnahmen nach den verschiedenen Achsenrichtungen sind in der nachstehenden Tabelle 1 enthalten. Es bedeuten:

e den Schichtlinienabstand in Millimetern.
r den effektiven Kameraradius in Millimetern.
μ den Winkelabstand Drehachse—Schichtlinie.
I die Identitätsperiode nach der Drehachse in Å.
θ den Glanzwinkel.

Tabelle 1.
Drehkristallaufnahmen. *CuK*-Strahlung, 3000 Milliamp.-Min.

Nr.	Drehachse	Schichtlinie	e	$\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	I
9	[1 0 0]	I α	8·4	0·292	0·280	5·50
		II α	19·5	0·676	0·560	5·50
					Mittel:	5·50
7	[0 1 0]	I α	10·0	0·348	0·327	4·68
		I β	8·9	0·309	0·294	4·69
					Mittel:	4·68
3	[0 0 1]	I β	7·0	0·242	0·235	5·90
		I α	7·9	0·273	0·264	5·81
		II β	15·8	0·546	0·479	5·75
		II α	18·1	0·626	0·530	5·80
					Mittel:	5·81

[1]) Die letztere Richtung war natürlich erst nach Bestimmung der Elementartranslationen festzulegen.

Die Intensitäten wurden nach fünf Stufen: „sst." (sehr stark), „st." (stark), „m." (mittel), „s." (schwach) und „ss." (sehr schwach) geschätzt.

Daraus ergeben sich in erster Annäherung die Kantenlängen des Elementarkörpers zu:

$$a = 5{\cdot}50 \text{ Å}$$
$$b = 4{\cdot}68 \text{ Å}$$
$$c = 5{\cdot}81 \text{ Å}.$$

Ein genauerer Wert für c folgt aus der Schwenkaufnahme mit (001) als eingestellter Ebene (Tabelle 2 und Fig. 3).

Tabelle 2. Schwenkaufnahme „S. A. 2" Äquator. Drehachse [100], eingestellte Ebene (001). CuK-Strahlung, 3000 Milliamp.-Min.

Index	Abstand von (003) in Millimeter	Winkeldifferenz gefunden	c
$(003)_\beta$	—	—	—
$(004)_\beta$	19·0	7° 22′ 05″	5·877
$(005)_\beta$	39·8	15° 26′ 02″	5·883
			Mittel: 5·880 ± 0·003



Fig. 3. Schwenkaufnahme „S. A. 2" Äquator.

Danach ergeben sich als endgültige Abmessungen des Elementarkörpers

$$a = 5{\cdot}50 \pm 0{\cdot}01 \text{ Å}$$
$$b = 4{\cdot}68 \pm 0{\cdot}04 \text{ Å}$$
$$c = 5{\cdot}880 \pm 0{\cdot}003 \text{ Å}$$

und für dessen Volum

$$V = abc = 151{\cdot}4 \text{ Å}^3.$$

Wird die Dichte zu $d = 9{\cdot}52$[1]) angenommen, so ergibt sich mitttels des Molekulargewichtes $PbO = 223{\cdot}2$ die Anzahl n der Moleküle im Elementarkörper zu

[1]) Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 265 (1906).

$$n = \frac{V}{m_H \cdot \frac{M}{d}} = 3{\cdot}91.$$

Es sind also vier Moleküle PbO im Elementarkörper vorhanden.
Aus den obigen Werten ergibt sich ein Achsenverhältnis

$$a : b : c = 1{\cdot}18 : 1 : 1{\cdot}26,$$

das in keiner einfachen Beziehung zu dem S. 50 angegebenen steht. Möglicherweise hat Nordenskiöld eine andere Modifikation in Händen gehabt als wir; das ist aber nicht wahrscheinlich; denn die Übereinstimmung zwischen Pulver- und Drehkristallaufnahmen zeigt die Identität der von uns untersuchten Form zumindest mit der aus Lösung in üblicher Weise hergestellten. Es scheint also eher ein Fehler in der kristallographischen Vermessung vorzuliegen, was angesichts des ungünstigen Habitus der Kristalle nicht wunderzunehmen braucht.

Zwecks genauerer Festlegung der Translationsgruppe wurde ein Drehdiagramm um [1 1 0] hergestellt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Drehkristallaufnahme „D.K. 10“.
Drehachse [1 1 0], CuK_α-Strahlung.

Schicht-linie	e	$\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	I
I	13·5	0·466	0·422	3·64

Die normale Identitätsperiode auf der 1 1 0-Richtung berechnet sich zu

$$I = \sqrt{a^2 + b^2} = 7{\cdot}27 \text{ Å},$$

also genau doppelt so gross. Die Basisfläche (0 0 1) ist also zentriert.

Das Debye-Scherrer-Diagramm wurde sowohl mit Cu- als auch mit Fe-Strahlung aufgenommen (vgl. Fig. 1). Es enthält sämtliche in den Drehkristallaufnahmen vorkommenden Linien, die darüber hinaus auftretenden sind mit den Forderungen einer basiszentrierten Translationsgruppe verträglich.

Die den Berechnungen zugrunde gelegte quadratische Form lautet:
für die CuK_α-Strahlung: $Q = 0{\cdot}0196\,h^2 + 0{\cdot}0270\,k^2 + 0{\cdot}0171\,l^2$,
für die Fek_α-Strahlung: $Q = 0{\cdot}0308\,h^2 + 0{\cdot}0415\,k^2 + 0{\cdot}0271\,l^2$.

Die Auswertung der Drehkristallaufnahmen ist in den Tabellen 4, 5, 6, die der Pulverdiagramme in den Tabellen 7 und 8 durchgeführt.

Das in Fig. 4 wiedergegebene Lauediagramm mit einer zu (0 0 1) normalen Durchstrahlungsrichtung zeigt zwei zueinander senkrechte

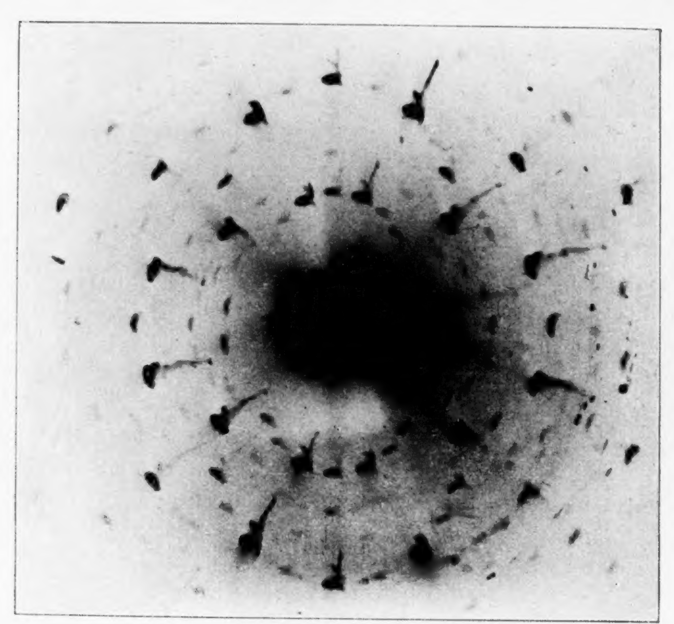


Fig. 4.

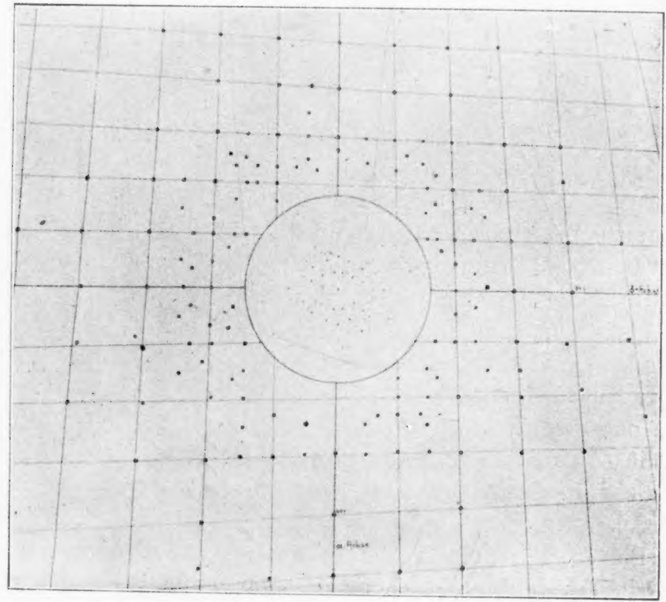


Fig. 5.

Symmetrierichtungen. Die gnomonische Umzeichnung, mit Hilfe des Transporteurs von Hutchinson[1][2] durchgeführt, ist in Fig. 5 ersichtlich. Als Grundkoordinaten der gnomonischen Umzeichnung wurden vermessen

$$p_0 = 53{\cdot}1 \text{ mm},$$
$$q_0 = 61{\cdot}5 \text{ „}$$

während sich für genau orthogonale Orientierung des Kristalls in der Kamera

$$p_0 = R\frac{c}{a} = 50 \cdot \frac{5{\cdot}88}{5{\cdot}50} = 53{\cdot}4 \text{ mm},$$
$$q_0 = R\frac{c}{b} = 50 \cdot \frac{5{\cdot}88}{4{\cdot}68} = 61{\cdot}3 \text{ „}$$

berechnen würde. Das Lauediagramm wurde nur hinsichtlich jener Flächen ausgewertet, von denen nicht alle vier möglichen Reflexe auftraten — jener Flächen also, welche eine sehr nahe der Grenze des kontinuierlichen Spektrums liegende Wellenlänge in 1. Ordnung reflektierten. Die Resultate besitzen kein über die Aussagen der Drehkristallaufnahmen hinausgehendes Interesse und sind daher nicht wiedergegeben.

Tabelle 4. Drehkristallaufnahme „D.K. 9". Drehachse [100], CuK-Strahlung, 3000 Milliamp.-Min.

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	θ Grad	θ Min.	$\sin^2\theta$ gef.	$\sin^2\theta$ ber.	Index
			Äquator.			
1	m.	7	20	0·016	0·017	001
2	m.	13	23	0·054	β von	002
3	sst.	14	49	0·066	0·068	002
4	s.	16	35	0·081	β von	020
5	m.	18	29	0·100	0·105	020
6	s.	20	18	0·120	β von	003
7	st.	22	43	0·149	0·154	003
8	s.	24	35	0·174	0·174	022
9	m.	27	50	0·219	β von	004
10	st.	31	13	0·269	0·274	004
11	s.	35	43	0·341	β von	005
12	s.	37	35	0·373	0·379	024
13	m.	40	13	0·419	0·428	005

[1]) Die Arbeit mit diesem Transporteur gestaltet sich, besonders bei rechnerischer Auswertung des Lauediagramms, sehr bequem, weil die Abstände der Reflexpunkte vom Primärpunkte (für $R = 50$ mm) nicht in einem willkürlichen Bezugsmassstab, sondern durch die dazugehörigen Glanzwinkel gekennzeichnet sind. Für die freundliche Übersendung eines solchen Transporteurs sei Herrn Prof. Hutchinson an dieser Stelle bestens gedankt.

[2]) Mineral. Mag. **21**, 10 (1926); Zeitschr. f. Kristallographie **46**, 225 (1909).

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	θ Grad	θ Min.	$\sin^2 \theta$ gef.	$\sin^2 \theta$ ber.	Index
			Äquator.			
14	m.	44	33	0·494	0·488	0 4 2
15	s.	46	21	0·523	0·534	0 2 5
16	s.	49	27	0·580	0·574	0 4 3
17	m.	51	00	0·606	0·616	0 0 6
18	s.	55	28	0·679	β von	0 0 7
19	m.	57	12	0·709	0·722	0 2 6
20	s.	60	25	0·759	β von	0 2 7
21	m.	66	04	0·838	0·839	0 0 7
			I. Schichtlinie.			
1	m.	14	24	0·062	0·063	1 1 1
2	st.	26	16	0·196	0·199	1 1 3
3	m.	30	58	0·266	0·273	1 3 1
4	st.	34	54	0·328	0·320	1 1 4
5	s.	39	21	0·401	0·409	1 3 3
6	st.	42	53	0·464	0·474	1 1 5
7	s.	46	29	0·528	0·529	1 3 4
8	st.	53	40	0·650	0·662	1 1 6
9	st.	55	03	0·673	0·683	1 3 5
10	s.	60	22	0·758	0·744	1 5 2
11	st.	68	14	0·863	0·871	1 3 6
12	st.	69	33	0·880	0·885	1 1 7
			II. Schichtlinie.			
1	s.	22	52	0·152	0·146	2 0 2
2	m.	25	06	0·180	0·183	2 2 0
3	st.	28	38	0·230	0·232	2 0 3
4	m.	29	50	0·248	0·251	2 2 2
5	st.	35	21	0·335	0·337	2 2 3
6	s.	37	02	0·364	0·353	2 0 4
7	m.	42	23	0·455	0·457	2 2 4
8	m.	44	44	0·496	{0·498 {0·506	{2 4 0 {2 0 5
9	s.	48	18	0·560	0·566	2 4 2
10	st.	50	53	0·602	0·611	2 2 5
11	st.	56	01	0·686	0·694	2 0 6
12	st.	61	02	0·766	0·772	2 4 4
13	st.	62	56	0·792	0·800	2 2 6

Tabelle 5. Drehkristallaufnahme „D.K. 7“. Drehachse [0 1 0], *CuK*-Strahlung, 3000 Milliamp.-Min.

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	θ Grad	θ Min.	$\sin^2 \theta$ gef.	$\sin^2 \theta$ ber.	Index
			Äquator.			
1	s.	6	26	0·013	β von	0 0 1
2	m.	7	19	0·017	0·017	0 0 1
3	m.	13	34	0·055	β von	0 0 2

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	θ		$\sin^2 \theta$ gef.	$\sin^2 \theta$ ber.	Index
		Grad	Min.			
		Äquator.				
4	sst.	15	06	0·068	0·668	0 0 2
5	m.	16	12	0·078	0·078	2 0 0
6	m.	20	36	0·124	β von	0 0 3
7	st.	22	52	0·151	0·146 0·154	2 0 2 0 0 3
8	m.	28	01	0·221	β von	0 0 4
9	s.	29	16	0·239	0·232	2 0 3
10	st.	31	14	0·268	0·274	0 0 4
11	s.	32	10	0·283	β von	2 0 4
12	s.	34	19	0·317	0·311	4 0 0
13	st.	36	08	0·348	0·352	2 0 4
14	s.	38	13	0·383	0·380	4 0 2
15	m.	40	35	0·424	0·428	0 0 5
16	m.	44	57	0·500	0·506	2 0 5
17	s.	48	22	0·558	β von	2 0 6
18	s.	49	36	0·581	0·585	4 0 4
19	m.	51	02	0·603	0·616	0 0 6
20	m.	55	38	0·681	0·694	2 0 6
21	m.	58	42	0·714	0·718	6 0 1
22	s.	59	33	0·743	0·740	4 0 5
23	s.	60	53	0·762	0·769	6 0 2
24	st.	64	48	0·819	0·839	0 0 7
25	st.	71	03	0·913	0·915	2 0 7
		I. Schichtlinie.				
1	m.	14	39	0·064	0·063	1 1 1
2	sst.	26	23	0·196	0·200 0·201	1 1 3 3 1 0
3	s.	27	56	0·219	0·219	3 1 1
4	st.	34	15	0·317	0·320	1 1 4
5	s.	36	42	0·358	0·356	3 1 3
6	st.	43	11	0·466	0·474 0·476	1 1 5 3 1 4
7	s.	46	55	0·531	0·530	5 1 1
8	st.	52	03	0·621	0·630	3 1 5
9	st.	53	47	0·650	0·662	1 1 6
10	st.	61	47	0·776	0·787	5 1 4
11	st.	63	41	0·803	0·817	3 1 6
12	st.	69	10	0·874	0·885	1 1 7
		II. Schichtlinie.				
1	m.	24	41	0·174	0·174	0 2 2
2	m.	30	28	0·257	0·251	2 2 2
3	s.	36	00	0·344	0·341	2 2 3
4	st.	37	56	0·379	0·379	0 2 4
5	sst.	42	24	0·455	0·457	2 2 4
6	st.	46	44	0·530	0·534	0 2 5
7	st	51	25	0·611	0·611	2 2 5

Tabelle 6. Drehkristallaufnahme „D.K. 3". Drehrichtung [0 0 1], *CuK*-Strahlung, 3000 Milliamp.-Min. Äquator nicht vermessbar.

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	θ		$\sin^2\theta$ gef.	$\sin^2\theta$ ber.	Index
		Grad	Min.			
			I. Schichtlinie.			
1	st.	14	29	0·063	0·063	1 1 1
2	m.	28	18	0·225	0·219	3 1 1
3	m.	31	45	0·277	0·273	1 3 1
4	s.	41	10	0·433	0·428	3 3 1
5	s.	47	12	0·538	0·533	5 1 1
6	m.	56	07	0·689	0·693	1 5 1
			II. Schichtlinie.			
1	s.	20	05	0·118	0·114	1 1 2
2	st.	22	41	0·149	0·146	2 0 2
3	st.	24	43	0·175	0·174	0 2 2
4	m.	30	15	0·254	0·251	2 2 2
5	s.	38	26	0·386	0·380	4 0 2
6	m.	44	17	0·487	{0·485 {0·488	{4 2 2 {0 4 2
7	m.	49	13	0·574	0·582	5 1 2
8	s.	61	30	0·773	0·769	6 0 2
9	m.	62	49	0·790	0·800	4 4 2

Tabelle 7. Debye-Scherrer-Diagramm „D.S. 32". *CuK*-Strahlung, 3000 Milliamp.-Min.

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	θ		$\sin^2\theta$ gef.	$\sin^2\theta$ ber.	Index
		Grad	Min.			
1	s.	12	08	0·044	0·046	1 1 0
2	m.	13	01	0·051	β von	1 1 1
3	m.	13	37	0·055	β von	0 0 2
4	st.	14	27	0·062	0·063	1 1 1
5	sst.	15	03	0·068	0·068	0 0 2
6	m.	16	11	0·078	0·078	2 0 0
7	ss.	17	02	0·086	β von	0 2 0
8	ss.	17	58	0·095	0·095	2 0 1
9	m.	18	55	0·103	0·105	0 2 0
10	ss.	19	42	0·114	0·114	1 1 2
11	s.	20	23	0·121	β von	2 0 2
12	ss.	20	59	1·128	β von	0 0 3
13	s.	21	59	0·140	β von	0 2 2
14	st.	22	31	0·146	0·146	2 0 2
15	m.	23	04	0·154	0·154	0 0 3
16	s.	23	52	0·164	β von	1 1 3
17	st.	24	33	0·174	0·174	0 2 2
18	m.	25	17	0·181	0·183	2 2 0
19	st.	26	29	0·199	0·200	1 1 3
					0·201	3 1 0
20	st.	27	58	0·219	0·219	3 1 1
21	ss.	28	40	0·230	0·232	2 0 3

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	θ		$\sin^2\theta$ gef.	$\sin^2\theta$ ber.	Index
		Grad	Min.			
22	st.	30	06	0·251	0·251	2 2 2
23	s.	30	44	0·261	0·260	0 2 3
24	st.	31	29	0·273	0·273 0·274	1 3 1 0 0 4
25	s.	32	31	0·289	β von	2 0 4
26	ss.	34	01	0·311	0·311	4 0 0
27	m.	34	30	0·321	0·320	1 1 4
28	s.	35	26	0·336	0·337	2 2 3
29	st.	36	26	0·352	0·352 0·356	2 0 4 3 1 3
30	m.	37	58	0·379	0·379	0 2 4
31	s.	38	22	0·385	0·380	4 0 2
32	m.	39	51	0·411	0·409	1 3 3
33	s.	40	45	0·428	0·428	3 3 0
34	m.	41	12	0·434	0·434 0·434 0·435	0 0 5 0 4 0 3 3 1
35	m.	42	31	0·458	0·457	2 2 4
36	st.	43	31	0·475	0·474 0·476	1 1 5 3 1 4
37	s.	44	21	0·489	0·488 0·485	0 4 2 4 2 2
38	s.	45	14	0·503	0·498 0·506	2 4 0 2 0 5
39	m.	46	44	0·530	0·529 0·530 0·534	1 3 4 5 1 1 0 2 5
40	m.	48	37	0·561	0·556	3 3 3
41	s.	49	51	0·582	0·582 0·585	5 1 2 4 0 4
42	m.	51	23	0·610	0·616	0 0 6
43	m.	52	13	0·624	0·630	3 1 5
44	ss.	53	37	0·649	0·652	2 4 3
45	st.	54	09	0·659	0·662	1 1 6
46	m.	55	26	0·679	0·683	1 3 5
47	st.	56	05	0·690	0·691 0·693 0·694 0·694	4 2 4 1 5 1 0 4 4 2 0 6
48	ss.	57	33	0·711	0·706 0·706	0 4 4 6 0 0
49	m.	58	00	0·717	0·711	β von 6 2 2
50	ss.	58	51	0·733	0·733	5 3 0
51	m.	59	24	0·740	0·746	4 4 0
52	st.	62	31	0·788	0·800 0·800	2 2 6 4 4 2
53	st.	63	46	0·805	0·806	6 2 0
54	m.	65	08	0·822	0·823 0·829	6 2 1 1 5 3
55	m.	65	50	0·831	0·839	0 0 7
56	m.	67	37	0·856	0·855	6 0 3
57	st.	68	40	0·869	0·875	6 2 2
58	s.	70	08	0·882	0·885	1 1 7

Tabelle 8.
Pulverdiagramm „D.S. 38". *FeK*-Strahlung, 5000 Milliamp.-Min.

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	θ		$\sin^2\theta$ gef.	$\sin^2\theta$ ber.	Index
		Grad	Min.			
1	m.	9	07	0·025	0·027	0 0 1
2	s.	15	15	0·069	0·071	1 1 0
3	m.	16	14	0·078	β von	1 1 1
4	m.	17	05	0·086	β von	0 0 2
5	st.	18	04	0·096	0·099	1 1 1
6	sst.	18	58	0·106	0·108	0 0 2
7	s.	20	25	0·122	0·123	2 0 0
8	ss.	22	21	0·146	0·150	2 0 1
9	ss.	23	28	0·159	0·160	0 2 0
10	ss.	24	48	0·176	0·181	1 1 2

Flächenstatistik und Translationsgruppe.

Durch die Indizierung der Drehkristallaufnahmen ergab sich, dass in erster (ungerader) Ordnung folgende Flächen bzw. Flächentypen reflektierten (Tabelle 9):

Tabelle 9[1]).

i i i	*i i p*	*p p i*	*i i* 0	*p* 0 *i*	0 *p i*
1 1 1	1 1 2	2 2 3	1 1 0	0 0 1	0 2 5
1 1 3	1 1 4	2 2 5			0 2 7
1 1 5	1 1 6		3 1 0	2 0 3	
1 1 7				2 0 5	0 4 3
				2 0 7	
1 3 1	1 3 4				
1 3 3	1 3 6			6 0 1	
1 3 5					
				4 0 5	
3 1 1	1 5 2				
3 1 3					
3 1 5	3 1 4				
	3 1 6				
3 3 1					
	5 1 2				
5 1 1	5 1 4				

Da nach S. 55 die Basisfläche zentriert ist, kann es sich nur um eine basisflächenzentrierte oder um eine allseitig-flächenzentrierte Translationsgruppe handeln; letztere ist auf Grund der Statistik auszuschliessen, da auch Flächen mit gemischten Indizes reflektieren. Durch eine entsprechende Überlegung ist von vornherein auch das raumzentrierte Gitter auszuschliessen.

[1]) Es bedeutet i = ungerade (imparis), p = gerade (paris).

Das basiszentrierte Gitter erfordert, dass alle Flächen mit $h+k$, $k+l$ oder $h+l=$ ungerade in ungerader Ordnung nicht reflektieren. Dieser Bedingung genügt die obige Flächenstatistik vollkommen; auch lässt sich die Indizierung der Pulveraufnahmen in Einklang mit dieser Forderung durchführen.

Die Raumgruppe.

Für diese kommen allein auf Grund der Flächenstatistik nach den Wyckoffschen Ausschliessungskriterien[1][2] (Tabelle 1, S. 432, Tabelle 2, S. 434, Tabelle 3, S. 436) von den Raumgruppen mit basisflächenzentrierter Translationsgruppe zunächst nur in Betracht: hemimorph: $\mathfrak{C}_{2v}^{11}$, $\mathfrak{C}_{2v}^{14}$, beide in der allgemeinen Punktlage f und den speziellen a und b; enantiomorph: $\mathfrak{B}^{6}$, in der allgemeinen Punktlage l und in den speziellen von a bis k; holoedrisch: $\mathfrak{B}_h^{19}$, die allgemeine und alle speziellen Punktlagen.

Die exakte Ausschliessung der eventuell noch in Betracht gekommenen Raumgruppe $\mathfrak{C}_{2v}^{15}$ gründet sich auf das Vorhandensein von (1 1 0) im Pulverdiagramm (Linie 2, Tabelle 8); bei unbekannter Translationsgruppe könnte ein Zweifel bestehen, ob (1 0 1) oder (1 1 0) vorliegt; der Nachweis eines basiszentrierten Gitters entscheidet für die zweite Annahme.

Nimmt man weiter an, dass alle vier Pb- bzw. O-Atome in gleichwertige (vierzählige) Punktlagen anzusetzen sind, so entfällt als möglich bei den oben angeführten Raumgruppen ein Teil der speziellen Punktlagen (die nicht vierzähligen) und die Raumgruppe $\mathfrak{C}_{2v}^{14}$ zur Gänze.

Sind, was ja wahrscheinlich ist, polare Achsen sowie optische Aktivität auszuschliessen, so bleibt überhaupt nur die rhombisch-holoedrische Gruppe $\mathfrak{B}_h^{19}$, was mit der Grothschen Einordnung (loc. cit.)

---

[1] R. W. G. Wyckoff, Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 425 (1925).

[2] Die Anwendung der Wyckoffschen Kriterien erfordert einen Übergang vom Rechtskoordinatensystem der beschreibenden Kristallographie zum Linkssystem x, y, z der geometrischen. Von unserer Bezeichnungsweise aus vollzieht sich dieser Übergang sehr leicht, wenn wir berücksichtigen, dass überall dort bei Wyckoff, wo $h+k=i$ für das Verschwinden eines Reflexes ungerader Ordnung gefordert wird, wegen des Vorhandenseins von (0 0 1) in ungerader Ordnung unsere c-Richtung mit der z-Richtung zusammenfallen muss; es ist dann noch zu unterscheiden, ob unsere a-Achse mit der x- oder y-Richtung zusammenfallen muss. Analog ist dort, wo $k+l=i$ als Kriterium verwendet wird, unsere (0 0 1)-Fläche als (1 0 0) zu bezeichnen. Die neuen Indizes gehen also in letzterem Falle aus den alten durch Vertauschen des ersten mit dem dritten hervor, wobei dann wieder zwei Unterfälle möglich sind, indem die beiden anderen Indizes miteinander vertauscht sein können.

in die dipyramidale Klasse übereinstimmt, sofern wir von der Diskrepanz im Achsenverhältnis absehen.

Wir diskutieren daher im folgenden, ohne uns ausdrücklich auf sie festzulegen, nur die Raumgruppe $\mathfrak{V}_h^{19}$, in welcher als Atomschwerpunktslagen der vier *Pb*- und *O*-Atome nur die vierzähligen Punktlagen mit einem Freiheitsgrad *g* bis *l* der expliziten Darstellung Wyckoffs[1] in Betracht kommen. Diesen Punktlagen kommt die Eigensymmetrie C_{2v} zu. Sie können entstanden gedacht werden durch Verrückung auf einer der drei möglichen digonalen Achsen nach entgegengesetzten Richtungen um den Betrag u bzw. $\bar{u}$ aus einer der im nachstehenden angeführten, in $\mathfrak{V}_h^{19}$ vorhandenen zweizähligen Punktlagen H ohne Freiheitsgrad (Eigensymmetrie V_h).

Aus H	entsteht durch Verrückung nach der Richtung	die Punktlage
000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	x	g
$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	x	h
000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	y	i
$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	y	j
000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	z	k
$\frac{1}{2}00$ $0\frac{1}{2}0$	z	l

Da andere Punktlagen mit höherer Zähligkeit nicht besetzt sind, so tut es hinsichtlich der Darstellung des Translationsgitters nichts zur Sache, ob wir die Nullecke des Elementarparallelepipeds nach 000 oder nach $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ oder nach $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ verlegen. Dadurch fallen *h* mit *g*, *j* mit *i* und *l* mit *k* bzw. zusammen und wir haben nur die Anordnungen *g*, *i*, *k* zu diskutieren.

Aus der angeführten Entstehungsweise der vierzähligen Punktlagen aus zwei zweizähligen folgt, dass immer zwei Punktlagen (u, $\bar{u}$) enger zusammengehören. Die Bausteine des Gitters werden also Doppelmolekeln sein, deren Schwerpunktslage mit einer der zweizähligen Punktlagen H zusammenfällt.

---

[1]) The analytical expression of the results of the theory of spacegroups, Washington 1922, Carnegie Inst., S. 66.

Streng lässt sich dies aus der Weissenbergschen[1]) Strukturtheorie herleiten. Aus der Weissenbergschen Tabelle 4[2]) entnimmt man, dass in $\mathfrak{V}_h^{19}$ keine vierzähligen Hauptpunktlagen der Punktsymmetrie C_{2v} vorhanden sind, sondern nur zweizählige Hauptpunktlagen ohne Freiheitsgrad mit der Punktlagensymmetrie V_h; wir hatten sie vorhin mit H bezeichnet. Die H müssen also die Schwerpunktlagen von Doppelmolekeln Pb_2O_2 repräsentieren, von denen zwei auf den Elementarkörper kommen. Infolge der Symmetrie V_h der Hauptpunktlagen H können zwei zueinandergehörige Partikeln (2 Pb- oder 2 O-Atome) nur auf einer und derselben von den drei durch H möglichen digonalen Achsen liegen, wie dies von vornherein aus der Symmetriebedingung C_{2v} der vierzähligen Punktlagen oder auch aus der Weissenbergschen Tabelle 5[3]) folgt. Würde man Pb- und O-Atome auf der gleichen diagonalen Achse aufgefädelt denken, so käme das einer homöopolaren Bindung $(PbO) \cdot (PbO)$ der beiden PbO-Molekeln in Pb_2O_2 gleich, wobei diese homöopolare Bindung ausserdem quer zu einer Symmetrieebene (eine solche ist in V_h senkrecht zu jeder digonalen Achse vorhanden) steht; das ist nach Weissenberg[4]) in anorganischen Molekeln möglich, wenn auch nicht oft der Fall. Einleuchtender ist es, dem Pb_2O_2 eine ebene Ringstruktur

$$Pb\left\langle\begin{array}{c}O\\ \\ O\end{array}\right\rangle Pb$$

zuzuschreiben, die es chemisch als Plumboplumbit erscheinen liesse. Dass beim Zustandekommen der gelben Modifikation eine amphotere Betätigung des PbO in Betracht kommt, scheint auch aus den Bildungsbedingungen (S. 50) hervorzugehen: Jedenfalls erfolgt die Bildung in der stark alkalischen Lösung über ein Alkaliplumbit als Zwischenstufe. Das Reaktionsschema wäre also:

$$Pb\left\langle\begin{array}{cc}O\,H & HO\\ + & \\ O\,H & HO\end{array}\right\rangle Pb = Pb\left\langle\begin{array}{c}O\\ \\ O\end{array}\right\rangle Pb.$$

Wenn wir durch Besetzung mit 2 Pb-Atomen über eine der durch H hindurchgehenden digonalen Achsen verfügt haben, so kann der Pb_2O_2-

[1]) Zeitschr. f. Kristallogr. **62**, 34 (1925).
[2]) Weissenberg, loc. cit., S. 34.
[3]) Weissenberg, loc. cit., S. 65ff.
[4]) Ber. **59**, 1553 (1926) und priv. Mitteilung.

Ring grundsätzlich in jede der beiden, durch diese Achsenrichtung möglichen, aufeinander senkrechten Spiegelebenen gelegt werden. Dadurch sind folgende Fälle möglich:

Punktlage	Richtung, auf der die 2 *Pb*-Atome liegen	Ringebene
g	*x*	*x—y* *x—z*
i	*y*	*x—y* *y—z*
k	*z*	*z—y* *z—x*

Reflexionsintensitäten und Atomschwerpunktkoordinaten.

Um die Reflexionsintensitäten zahlenmässig festzulegen, liessen wir vom Pulverdiagramm „D.S. 32“ (S. 60) ein Registrierphotometerdiagramm herstellen und vermassen ausserdem die Schwärzungen der (001)-Reflexion in ihren verschiedenen Ordnungen auf den Drehkristallaufnahmen „D.K. 7“, „D.K. 9“ und auf der Schwenkaufnahme „S.A. 2“ (vgl. S. 57, 58 und S. 54) mittels eines Hartmannschen Mikrophotometers. Wie die nachstehende Tabelle 10 lehrt, lässt die Übereinstimmung der Schwärzungen[1]) derselben Linie in den verschiedenen Diagrammen sehr zu wünschen übrig: die Werte sind zwar nicht unmittelbar miteinander vergleichbar, aber das Verhältnis der aufeinanderfolgenden Werte

---

[1]) Unter „Schwärzung“, *s*, ist hier, wie allgemein üblich, der Briggsche Logarithmus des Verhältnisses der Intensität J_0 des durch die ungeschwärzte Platte hindurchgegangenen Photometerlichtes zur Intensität J nach dem Passieren der geschwärzten Stelle verstanden [vgl. etwa [2])], also $s = \log \frac{J_0}{J}$. Diesen Intensitäten sind die Ordinatenwerte y der Registrierkurve proportional: $y = k \cdot J$. Endlich ist die Schwärzung selbst der Intensität I der schwärzenden Röntgenstrahlung proportional: $s = K \cdot I$. Daraus ergibt sich, dass $I = k'(C - \log y)$, wo k' und C Konstante bedeuten. Die einer bestimmten Linie angehörige Schwärzung s_L wird durch Subtraktion der Schwärzung ihres Untergrundes s_u von der an der betreffenden Stelle herrschenden Maximalschwärzung s_m erhalten.

$$s_m - s_u = K(I_m - I_u) = K \cdot I_L$$

und

$$I_L = K' \log \frac{y_m}{y_u}.$$

Es ist daher unzulässig, die Linienintensität einfach proportional $(y_m - y_u)$ zu setzen, ausser beim Vergleich unmittelbar benachbarter Linien, wo die Näherung $\log(1 + x) = x$ gilt.

[2]) Dorgelo, Physik. Zeitschr. **26**, 756 (1925).

zueinander sollte in allen vier Diagrammen dasselbe sein, eine Forderung, die mit nur sehr geringer Annäherung erfüllt ist.

Tabelle 10. Schwärzungen s der verschiedenen Ordnungen von (100) in den verschiedenen Diagrammen.

Bezeichnung des Diagramms	001	002	003	004	005	006	Strahlung
DK 7	—	0·2	0·11	0·18	$0{\cdot}12_5$	0·13	CuK_α
DK 9	0·07	0·45	0·12	0·15	0·11	0·11	CuK_α
DS 32	—	0·65	0·18	—	—	0·20	CuK_α
SA 2	—	—	0·06	0·08	0·02	—	CuK_β

Eine ungefähre Sichtung dieser wenig verträglichen Werte an Hand der Übereinstimmung ihrer Verhältnisse untereinander ergibt als wahrscheinlichste Werte etwa die Reihe:

$$0{\cdot}07 \quad 0{\cdot}34 \quad 0{\cdot}12 \quad 0{\cdot}18 \quad 0{\cdot}12_5 \quad 0{\cdot}10.$$

Diese Reihenfolge ergibt auch der blosse Augenschein: zwischen den starken Reflexen der 2. und 4. Ordnung die schwachen Reflexe 1. und 3. Ordnung.

Aus diesen Schwärzungswerten, die in erster Näherung der Intensität der Strahlung proportional gesetzt werden können, lassen sich nun, zunächst in willkürlichen Einheiten, die Beträge der Strukturamplituden berechnen, indem man entweder nach v. Laue

$$s \sim I = |SA|_L^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta \cdot \cos\vartheta} \cdot Z$$

oder nach Ewald[1])

$$I = |SA|_E \operatorname{tg}\vartheta \cdot Z \qquad (0 < \vartheta < 45^\circ)$$

bzw.

$$I = |SA|_E \operatorname{ctg}\vartheta \cdot Z \qquad (45 < \vartheta < 90^\circ)$$

setzt (Z = Häufigkeitszahl).

Wir erhalten auf diese Weise die in Tabelle 11 angegebenen „gefundenen" Werte:

Tabelle 11. Beträge der Strukturamplituden von (001) in verschiedenen Ordnungen, auf vergleichbare Grösse gebracht.

$n =$	1	2	3	4	5	6
$\|SA\|_L \cdot 20 =$	15·4	70	68	126	126	120
$\|SA\|_E \cdot 8 =$	7·2	74	41	90	88	64
$\|SA\|_{0{\cdot}26} =$	5·2	69	24	88	15	64

[1]) Physik. Zeitschr. **26**, 29 (1925).

Diese Werte für die Strukturamplitude haben wir nun zu vergleichen mit denjenigen, welche sich bei Weglassung unwesentlicher Faktoren für die von uns in Diskussion gezogenen Punktlagen g, i, k und k' berechnen:

$$g)\ 80\cos 2\pi uh + 10\cos 2\pi vl,$$
$$i)\ 80\cos 2\pi uk + 10\cos 2\pi vl,$$
$$k)\ 80\cos 2\pi ul + 10\cos 2\pi vk,$$
$$k')\ 80\cos 2\pi ul + 10\cos 2\pi vh.$$

Dabei haben wir die Unterfälle von g und i, in denen die xy-Ebene als Ringebene auftritt, ausgeschieden, weil sie — in Widerspruch mit Tabelle 11 — konstante $|SA|$-Werte von $(0\,0\,1)_n$ verlangen würden. Ebenso können schon hier die Fälle g und i selbst ausgeschieden werden, da sich die Extremwerte von $|SA|$ wie $80 + 10$ zu $80 - 10$ verhalten müssten, welcher Spielraum in Wirklichkeit bedeutend überschritten wird. Es blieben sonach nur die Fälle k und k' zur Diskussion. Für beide verlangen die obigen Ausdrücke, dass $|SA|$ für die verschiedenen (geraden) Ordnungen von (1 0 0) oder (0 1 0) den konstanten Wert 90 haben müsste (normaler Intensitätsabfall). Wie die Werte in Tabelle 12 trotz der ihnen anhaftenden Ungenauigkeiten[1]) deutlich zeigen, ist diese Forderung nicht erfüllt, ebensowenig wie die für die verschiedenen Ordnungen von (1 1 0) sich ergebende, dass sich die $|SA|$-Werte innerhalb der Grenzen $80 + 10$ und $80 - 10$ halten müssten. Das Verhalten der Intensitäten der (0 0 1)- und der (1 1 0)-Reflexionen lässt sich überhaupt nicht durch einen nur zwei Parameter enthaltenden Ausdruck für die Strukturamplitude (von der oben aufgestellten Form) beschreiben. Da sich die aus der Strukturamplitude ergebenden Aussagen widersprechen und keine von ihnen bevorzugt werden kann, so besteht also nicht die Möglichkeit, zwischen den in g, i, k möglichen 6 Fällen zu unterscheiden. Wir haben daher auch noch die Raumgruppen C_{2v}^{11} und $\mathfrak{V}^6$ in Betracht gezogen; von ersterer kommen die vierzähligen Punktlagen d und e, von letzterer e bis k in Frage [nach Wyckoff[2]), S. 57]. Aber auch für diese Punktlagen sind die erwähnten Forderungen nicht erfüllt und durch ein Abgehen von der Annahme der Holoedrie wird also nichts gewonnen. Unter diesen Umständen erscheint es aussichtslos, die Atomschwerpunktskoordinaten bestimmen zu wollen.

---

[1]) Das Diagramm konnte wegen starker Allgemeinschwärzung nur 1 : 1 ausphotometriert werden.

[2]) The analytical expression of the results of the theory of spacegroups, Washington 1922, Carnegie Inst., S. 66.

Tabelle 12.

Reflexion	(200)	(400)	(020)	(040)	(110)	(220)	(330)	(440)
$\|SA\|_L$ gef.	5·3	3·6	2·8	4·9	1·6	3·0	4·7	4·7
$\|SA\|_E$ gef.	5·3	4·0	4·5	6·6	2·5	3·8	5·9	4·2

In Fig. 6 haben wir eine mögliche Anordnung, den Fall der Punktlage k, wiedergegeben. Dabei ist dem Umstande Rechnung getragen,

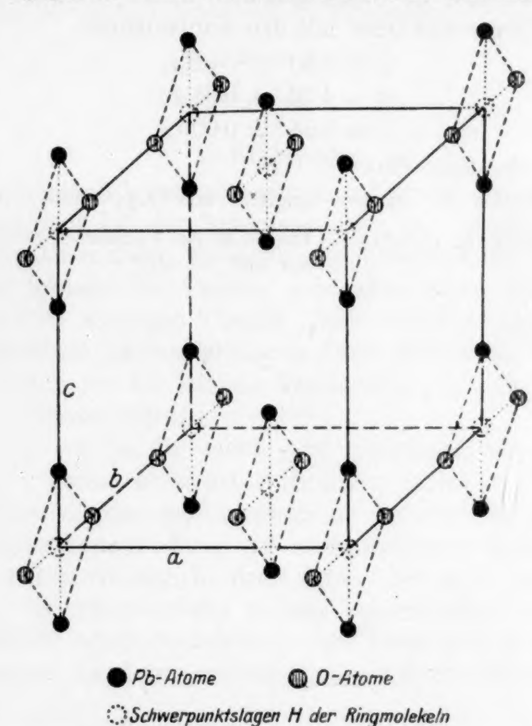


Fig. 6. Elementarkörper des gelben PbO in $\mathfrak{V}_h^{19}$ Anordnung k.

dass $u = 0{\cdot}26$ sein dürfte. Zumindest stimmen die mit diesem Parameterwert berechneten $|SA|$-Werte (Tabelle 11, dritte Zeile) leidlich mit den „gefundenen".

Bei der Durchführung dieser Arbeit haben uns Herr Dr. Weissenberg mit wertvollen Ratschlägen, Herr Prof. Himmelbauer durch Anleitung bei den goniometrischen Messungen unterstützt, wofür wir ihnen bestens danken.

Besonderen Dank schulden wir auch dem Leiter des Instituts, unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. E. **Abel**, dessen förderndes Interesse das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung.

1. Die gelbe Modifikation des Bleioxyds kristallisiert in einer der rhombischen Raumgruppen mit basisflächenzentrierter Translationsgruppe $\mathfrak{C}_{2v}^{11}$, $\mathfrak{V}^{6}$ oder $\mathfrak{V}_{h}^{19}$; wahrscheinlich in der letztgenannten.

2. Der Elementarkörper mit den Kantenlängen

$$a = 5{\cdot}50 \pm 0{\cdot}02\,A,$$
$$b = 4{\cdot}72 \pm 0{\cdot}03\,A,$$
$$c = 5{\cdot}880 \pm 0{\cdot}003\,A$$

enthält vier Moleküle PbO.

3. Das Gitter ist ein Molekülgitter aus Doppelmolekeln Pb_2O_2.

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.
Mai 1927.

Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen.

1. Über die spezifische Ionenwirkung.

Von

A. v. Kiss und V. Bruckner.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 5. 27.)

1. Einleitung.

J. N. Brönsted[1]) hat unlängst eine Theorie entwickelt, die die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen vom allgemeinen Standpunkte aus erklären kann. Die bisherigen Versuchsdaten bestätigen im grossen und ganzen die Theorie, sind aber kaum ausreichend zur Prüfung einer so wichtigen Theorie. Besonders die spezifische Ionenwirkung betreffend ist ein grösseres Versuchsmaterial erwünscht, in dem diese Frage bei der jetzigen Formulierung der Theorie teils unbeantwortet gelassen wird.

So haben wir es für nicht ganz überflüssig gehalten die von T. S. Price[2]) genau untersuchte Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, um betreffs der spezifischen Ionenwirkung ein reicheres Versuchsmaterial zu liefern. Wir berichten hier in dem Artikel nur über den ersten Teil der Arbeit. Die Ionenwirkung in ganz konzentrierten Lösungen wird für eine spätere Arbeit vorbehalten. Die schon teils abgeschlossenen Untersuchungen, die Temperaturfunktion der Ionenwirkung betreffend, folgen bald.

2. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Was die experimentelle Einrichtung betrifft, verweisen wir auf eine frühere Arbeit[3]).

Das benutzte $K_2S_2O_8$ war Schuchardts p. a. Präparat. Dies wurde aus destilliertem Wasser umkristallisiert und so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Sulfatreaktion mehr zeigte. Dann wurde mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922); **115**, 337 (1925).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 474 (1898).
[3]) Rec. Trav. Chim. **46**, 225 (1927).

Alkohol gewaschen, zwischen Filterpapier getrocknet und im Exsikkator über $CaCl_2$ aufbewahrt. Bei einigen Versuchen wurde Mercks p. a. Präparat benutzt und zwar ohne vorherige Reinigung.

Das KJ und alle benutzten Neutralsalze waren Kahlbaums p. a. Präparate, wurden alle auf Reinheit, besonders auf Eisen und Kupfer, untersucht und konnten ohne vorherige Reinigung benutzt werden.

3. Der Mechanismus der Reaktion und die Berechnung.

Wie in Übereinstimmung mit den Versuchsdaten von Price gezeigt wurde, ist bei der nach der stöchiometrischen Gleichung trimolekularen Reaktion:

$$S_2O_8'' + 2J' = 2SO_4'' + J_2 \tag{I}$$

geschwindigkeitbestimmend die Reaktion:

$$S_2O_8'' + J' = S_2O_8 \cdot J''' \tag{II}$$

und darauf folgt die viel raschere Reaktion:

$$S_2O_8 \cdot J''' + J' = 2SO_4'' + J_2 . \tag{III}$$

So besteht die Differentialgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k c_{J'} c_{S_2O_8''} .$$

Wenn die äquivalenten Anfangskonzentrationen von S_2O_8'' und von J' mit a bzw. mit b und die zur Zeit t umgewandelte Stoffmenge mit x bezeichnet werden, so bekommt man:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x . \tag{1}$$

Die Titrationsdaten geben nicht ohne weiteres die Konzentration der Jodionen an, indem die Reaktion: $J' + J_2 = J_3'$ mit Jodionenverbrauch vor sich geht. Aus der Gleichung: $K = \frac{c_{J'} c_{J_2}}{c_{J_3'}}$ in der die frühere Bezeichnung beibehalten und $c_{J_3'} = y$ gesetzt wird, bekommt man für die J_3'-Konzentration:

$$y = \frac{b+K}{2} - \sqrt{\frac{(b+K)^2}{4} - x(b-x)} . \tag{2}$$

So kann die nötige Korrektion bei den aus den Titrationsdaten berechneten Konzentrationen der Jodionen angebracht werden. Dies berücksichtigt, erhält man für die Geschwindigkeitskonstante den Ausdruck:

$$k = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{(a-x)(b-x-y)} . \tag{3}$$

Die Versuche wurden mit der Gleichung (3) von Intervall zu Intervall berechnet.

Bei 25° C wurde der Wert von $K = 0{\cdot}00611$ gesetzt[1]).

4. Die Besprechung der Versuchsdaten.

Wie die k_1-Werte der Tabelle 1 zeigen, bekommt man nach der Gleichung, ohne Berücksichtigung der J'_3-Ionenkorrektion gerechnet, am Ende der Reaktion stark abfallende Konstanten. Mit J'_3-Ionenkorrektion nach der Gleichung (3) gerechnet erhält man gute Konstanten (siehe die k-Werte der Tabellen). Dieser Umstand spricht für die Richtigkeit des angenommenen Mechanismus der Reaktion. Auch in Gegenwart von Neutralsalzen bleibt der Mechanismus der Reaktion derselbe (siehe die Tabellen 2, 3, 4).

Tabelle 1.

$c_{K_2S_2O_8} = 0{\cdot}0125\, n$
$c_{KJ} = 0{\cdot}0250\, n$

t	dx	$k_1 \cdot 10^6$	$k \cdot 10^5$
10	0·496		
25	1·194	70·8	16·6
40	1·817	68·7	16·3
55	2·373	67·7	16·2
75	3·054	67·7	16·4
95	3·668	66·3	16·3
115	4·209	64·6	16·1
140	4·813	63·9	16·1
165	5·354		

Tabelle 2.

$c_{K_2S_2O_8} = 0{\cdot}0125\, n$
$c_{KJ} = 0{\cdot}0250\, n$

1·0 n KCl			
t	dx	$k_1 \cdot 10^5$	$k \cdot 10^4$
10	2·957		
15	4·027	47·6	11·7
20	4·920	47·1	11·8
25	5·686	47·2	12·1
30	6·355	47·3	12·3
35	6·938	45·1	12·0
40	7·408	44·9	12·1
50	8·252	44·5	12·1
61	8·950	43·2	11·9
92	10·287		

Tabelle 3.

$c_{K_2S_2O_8} = 0{\cdot}0125\, n$
$c_{KJ} = 0{\cdot}0250\, n$

1·0 n KNO_3			
t	dx	$k_1 \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$
10	2·516		
15	3·447	39·0	95·2
20	4·276	38·5	95·6
25	4·970	37·4	94·6
30	5·582	37·1	95·3
35	6·124	36·8	95·9
45	7·042	36·0	95·2
55	7·770	35·0	94·8
70	8·635		

Tabelle 4.

$c_{K_2S_2O_8} = 0{\cdot}0125\, n$
$c_{KJ} = 0{\cdot}0250\, n$

1·0 n K_2SO_4			
t	dx	$k_1 \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$
10	2·502		
15	3·454	38·7	94·3
20	4·252	37·6	93·3
25	4·943	37·0	96·9
31	5·665	36·8	94·3
35	6·092	36·9	96·2
40	6·584	36·3	96·0
50	7·403	34·8	93·2
60	8·043	34·8	95·2
70	8·617		

[1]) J. N. Brönsted und K. Pedersen, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 307 (1922).

Wir haben die Versuche mit dem nach der oben erwähnten Weise gereinigten Schuchardtschen p. a. $K_2S_2O_8$ begonnen und einen etwa 15% höheren Wert als Price bekommen. Da wir anfangs kein geeichtes Thermometer besassen, glaubten wir, dass wir bei etwas höheren Temperaturen als Price gearbeitet hatten, und dass dieser Umstand die höheren Werte der Konstanten verursache. Später als wir unser Thermometer geeicht und richtig gefunden hatten, haben wir einige Versuche mit Mercks p. a. Präparat ausgeführt und den niedrigeren Wert von Price wiedergefunden (Tabelle 5). Leider waren damals schon die Versuche mit Neutralsalzen bereits abgeschlossen. Da wir die grosse Anzahl der Versuche nicht wiederholen wollten, mussten wir uns in mehreren Versuchen davon überzeugen, dass die reaktionsbeschleunigende Wirkung der unbekannten Verunreinigung auch in Gegenwart von Neutralsalzen unverändert bleibt (Tabelle 6).

Tabelle 5.

$c_{K_2S_2O_8} = 0.0125\,n$
$c_{KJ} = 0.0260\,n$

Eigener Versuch			Versuch von Price	
t	dx	$k_1 \cdot 10^6$	t	$k_1 \cdot 10^6$
10	0.409	58.2	17	56
25	1.025	60.7	30	58
40	1.556	59.6	50	59
55	2.075	59.9	70	59
75	2.649	58.4	90	59
95	3.175	57.4	100	59
115	3.681	57.2	110	58
140	4.246	56.8		

Tabelle 6.

$c_{K_2S_2O_8} = 0.0125\,n, \quad c_{KJ} = 0.025\,n$

Neutralsalz	$K_2S_2O_8$ v. Merck t*)	$K_2S_2O_8$ v. Schuchardt t*)	Abw. %
—	91.3	77.6	15.2
1.0 n NH_4Cl	30.1	25.5	15.2
1.0 n KNO_3	32.5	27.5	15.2
1.0 n $MgSO_4$	59.5	51.0	14.3

*) „t" bedeutet die zur Umwandlung des 0.424-stel Teiles der Reaktionskomponenten nötige, graphisch ermittelte, Zeit, in Minuten.

Da wir aber wohl wissen, dass dieser Umstand die Beweiskraft der gewonnenen Daten in gewisser Hinsicht herabsetzt, haben wir die Versuche mit dem Schuchardtschen $K_2S_2O_8$ nicht fortgesetzt, sondern zur Aufklärung der weiteren Fragen die Versuche mit Merckschem $K_2S_2O_8$ ausgeführt.

5. Die Forderungen der Brönstedschen Theorie.

a) Allgemeine Anmerkungen.

Da die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (Reaktion II) eine Ionenreaktion ist, so wird ihre Geschwindigkeit im Sinne der Brönstedschen Theorie mit der Gleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = h\,c_{S_2O_8''}\,c_{J'}\,F = h\,c_{S_2O_8''}\,c_{J'}\,\frac{f_1 f_2}{f_3}$$

gegeben, wo c die Konzentration der Reaktionskomponenten, F den kinetischen Aktivitätsfaktor, f_1 und f_2 die Aktivitätsfaktoren der Jod- bzw. Persulfationen, f_3 den Aktivitätsfaktor des kritischen Komplexes $S_2O_8 \cdot J'''$ und h die von der Ionenkonzentration unabhängige Geschwindigkeitskonstante bedeutet. Die nach der alten Gleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k c_{S_2O_8''} c_{J'}$$

berechnete Geschwindigkeitskonstante k wird bei verschiedener Totalionenkonzentration verschiedene Werte für k geben, da sie die variable Grösse F enthält. Nur im Falle, dass der kinetische Aktivitätsfaktor unverändert bleibt, d. h. bei unveränderter Totalionenkonzentration, bleibt sie konstant. Da an der Reaktion nur gleichnamige Ionen teilnehmen, wird sie im Sinne der Theorie einen positiven Salzeffekt haben, d. h. der Wert der Geschwindigkeitskonstante wird mit dem Anwachsen der Totalionenkonzentration ansteigen.

Da die Reaktion ungestört vor sich geht, so haben wir es für nicht überflüssig gehalten, die Salzwirkung einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, da in der Hinsicht bei dieser Reaktion nach unserem Wissen noch keine Versuchsdaten vorhanden sind. Dadurch dachten wir die Forderungen der Brönstedschen Theorie auch in diesem Falle prüfen zu können.

Bei allen Versuchen, auch wenn Neutralsalze in höherer Konzentration anwesend waren, wurde mit demselben Wert $K = 0{\cdot}00611$ der Geschwindigkeitskonstante bei der Trijodionenkorrektion gerechnet. Dies kann keinen grösseren Fehler verursachen, weil

$$K_c = \frac{c_{J'} c_{J_2}}{c_{J_3'}} \quad \text{und} \quad K_a = \frac{a_{J'} a_{J_2}}{a_{J_3'}} = \frac{c_{J'} c_{J_2}}{c_{J_3'}} \cdot \frac{f_1 f_0}{f_1} = \frac{c_{J'} c_{J_2}}{c_{J_3'}} \cdot f_0$$

ist, d. h. f_0 mit der Ionenkonzentration, laut Brönsteds Theorie, sich kaum ändert, so ist praktisch $K_a = K_c$ auch bei höherer Konzentration.

b) Über den Einfluss der Totalionenkonzentration auf den Wert der Geschwindigkeitskonstante.

Wie aus den in der Tabelle 7 zusammengestellten, aus der Arbeit von Price entnommenen Daten ersichtlich, ändert sich der Wert der Geschwindigkeitskonstante mit der Totalionenkonzentration im Sinne der Brönstedschen Theorie. In der Hinsicht liegt schon aus den Priceschen Daten ein so reiches Versuchsmaterial vor, dass nur einige Kontrollversuche nötig waren. Unsere in der Tabelle 8 zusammengestellten, mit Mercks Persulfat gemachten Versuche bestätigten in

jeder Hinsicht die Theorie und stehen im Einklange mit den Versuchsresultaten von Price.

Tabelle 7.

$C_{S_2O_8''}$ n	$C_{J'}$ n	$k_1 \cdot 10^6$	C_{total} n
1/30	1/30	76	0·067
1/40	1/40	66	0·050
1/50	1/50	61	0·040
1/60	1/60	58	0·033
1/70	1/70	53	0·028
1/80	1/80	50	0·025
1/40	1/60	61	0·042
1/60	1/40	62	0·042
1/40	1/80	60	0·038
1/80	1/40	58	0·038

Tabelle 8.

$c_{S_2O_8''}$	$c_{J'}$	c_{total}	$k \cdot 10^5$
0·0055	0·0125	0·0180	13·1
0·0110	0·0250	0·0360	15·9
0·0275	0·0125	0·0400	16·1
0·0110	0·0312	0·0422	16·3
0·0055	0·0937	0·0992	24·6
0·0220	0·0750	0·0970	25·2

Im Sinne der Theorie von Brönsted sollte die Geschwindigkeitskonstante k denselben Wert haben, wenn die Totalionenkonzentration dieselbe ist, unabhängig davon, ob nur Reaktionskomponenten oder auch Neutralsalze anwesend sind, d. h. wenn die Reaktionskomponenten teils durch indifferente Salze ersetzt werden. Dies ist evident, indem nach der Theorie bei Reaktionen mit positivem Salzeffekt die ungleichnamigen Ionen eine Wirkung auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ausüben (es wird immer unter Geschwindigkeitskonstante die nach der alten kinetischen Gleichung berechnete Konstante verstanden, welche also den kinetischen Aktivitätsfaktor enthält). Es ist dann selbstverständlich gleichbedeutend, ob diese ungleichnamigen Ionen — von gleichem Typus — mit den Reaktionskomponenten, oder durch Neutralsalze ins Reaktionsgemisch gelangen.

Nach den Untersuchungen von Brönsted und A. Delbanco[1]) erhöht die Verdoppelung der Konzentration der Reaktionskomponenten bei der alkalischen Verseifung des Kaliumnitrouretanats den Wert der Konstante mit 15·8%. Indifferente Salze, mit Ionen von gleichem Typus, erhöhen unter gleichen Bedingungen mit 13·5%.

Um diese Forderungen der Theorie auch bei der besprochenen Reaktion zu prüfen, haben wir bei verschiedenen relativen Konzentrationen der Reaktionskomponenten Versuche so ausgeführt, dass die Totalionenkonzentration konstant gleich 0·1 n gehalten wurde. Als indifferentes Salz wurde K_2SO_4 zugemischt. Wie die in der Tabelle 9 zusammengestellten Daten zeigen, bleibt der Wert der Geschwindigkeitskonstante innerhalb den Versuchsfehlern derselbe.

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **144**, 248 (1925).

Tabelle 9.

$c_{K_2S_2O_8}$	c_{KJ}	$c_{K_2SO_4}$	$k \cdot 10^5$
0·0055	0·0937	0·0008	24·6
0·0220	0·0750	0·0030	25·2
0·0125	0·250	0·0625	23·8
0·0056	0·0125	0·0819	24·0

Bei Reaktionen mit negativem Salzeffekt, d. h. bei welchen ungleichnamige Ionen an der Reaktion beteiligt sind, sollte nach unserer Meinung in der an die Geschwindigkeitskonstante ausgeübten Konzentrationswirkung der Reaktionskomponenten und der Wirkung der Neutralsalze von gleichem Typus ein Unterschied bestehen.

So z. B. bei der Reaktion:

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2S_2O_3'' = 2Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6'',$$

bei welcher nach den Untersuchungen von J. Holluta und A. Martini[1]) geschwindigkeitsbestimmend die Reaktion

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + S_2O_3'' = Fe \cdot S_2O_3^{\cdot}$$

ist, sollte man verschiedene Werte, bei gleicher Totalionenkonzentration, für die Geschwindigkeitskonstante bekommen, wenn nur die Reaktionskomponenten anwesend sind, oder wenn eins von diesen, z. B. das $Na_2S_2O_3$, teils durch Na_2SO_4 ersetzt wird. Nach unserer Meinung nämlich sollte in dem letzterwähnten Falle die Konstante einen kleineren Wert haben. Es wird nämlich durch die Steigerung der Totalionenkonzentration in dem zweiten Falle nicht nur die Aktivität der in der Reaktion beteiligten Ionen herabgesetzt, welche Wirkung durch den kinetischen Aktivitätsfaktor in die Rechnung getragen wird, sondern auch die Bildung des kritischen Komplexes $Fe \cdot S_2O_3^{\cdot}$ dadurch erschwert, dass sich um die Fe-Ionen die ungleichnamigen indifferenten SO_4-Ionen anhäufen. In der Hinsicht sind Versuche im Gange.

c) Über die Salzwirkung bei der besprochenen Reaktion.

Zur Untersuchung der Neutralsalzwirkung wurden Versuche mit den folgenden Salzen ausgeführt:

a) Von den Chloriden mit: *K*-, *Na*-, *Li*-, H_4N-, *Mg*-, *Ca*-Chlorid.

b) Von den Nitraten mit: *K*-, *Na*-, *Li*-, H_4N-, *Mg*-Nitrat.

c) Von den Sulfaten mit: *K*-, *Na*-, *Li*-, H_4N-, *Cd*-, *Co*-, *Mg*-, *Mn*-, *Ni*-, *Zn*-Sulfaten, weiterhin mit HCl, HNO_3, H_2SO_4.

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **140**, 206 (1924).

Um vergleichbare Resultate zu bekommen wurde überall mit derselben Konzentration der Reaktionskomponenten $c_J = 0{\cdot}025\,n$, und $c_{S_2O_8} = 0{\cdot}0125$ gearbeitet. Um eine tiefere Einsicht in die Neutralsalzwirkung zu bekommen, wurden bei einigen Neutralsalzen, so bei KCl, $NaCl$, $LiCl$, H_4NCl, H_4NNO_3, $Mg(NO_3)_2$, $(H_4N)_2SO_4$, weiterhin bei HCl, HNO_3, H_2SO_4, mit verschiedener Konzentration derselben, Versuche ausgeführt. Dass die Neutralsalzwirkung besser zur Geltung kommen soll, wurden bei grösserer Neutralsalzkonzentration die Versuche ausgeführt.

Die besprochene Reaktion ist auch in dieser Hinsicht interessant, dass die $H^{\cdot}$-Ionen keine spezifische katalytische Wirkung ausüben, sondern ihre reaktionsbefördernde Wirkung, der Grössenordnung nach, zu der Neutralsalzwirkung gehört. Die Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionen macht aber in der Hinsicht eine Ausnahme, dass ihre Wirkung, wenn auch in kleinem Masse, durch Neutralsalze gesteigert wird. Es ist nämlich die Geschwindigkeitskonstante bei $0{\cdot}02\,n$ Säurezusatz in $0{\cdot}66\,n$ $NaCl$-Lösung mit $0{\cdot}8\,\%$, in $1{\cdot}33\,n$ H_4NCl-Lösung mit $3{\cdot}1\,\%$ grösser, als in den betreffenden Salzlösungen ohne Säurezusatz. Dies aufzuklären sind weitere Versuche im Gange.

Price erwähnt, dass man in saurer Lösung besser reproduzierbare Konstanten bekommt, als in neutraler. Die Mittelwerte unserer in neutralen Lösungen gemachten Versuche stimmen sehr gut miteinander überein. So haben wir die Neutralsalzwirkung lieber in neutraler Lösung untersucht. Dadurch wollten wir die obenerwähnte reaktionsbefördernde Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionen eliminieren.

Um die Neutralsalzwirkung bei den Chloriden aufzuklären, wurden Versuche von 0·66 bis 2 n Lösungen ausgeführt. Um Raum zu sparen sind überall nur die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten bei den einzelnen Versuchen wiedergegeben.

Wie die Daten der Tabelle 10 zeigen, bekommt man eine starke spezifische Wirkung bei den Ionen von gleichem Typus, worüber später noch ausführlicher die Rede sein wird.

Um von der Konzentrationsabhängigkeit der Neutralsalzwirkung bei den untersuchten Salzen ein Bild zu bekommen, haben wir die Versuchsdaten graphisch so dargestellt, dass die k-Werte als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen genommen wurden (Fig. 1).

Wie ersichtlich ändert sich der Wert der Geschwindigkeitskonstante nicht linear mit der Salzkonzentration, sonst müsste man eine gerade Linie bekommen. Der Verlauf der Kurven zeigt, dass die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Neutralsalze bei grösserer Kon-

zentration derselben rapider zunimmt. Bei den verschiedenen Salzen ist die Neigung der Kurven gegen die Abszissenachse verschieden, so dass die Kurven mit wachsender Konzentration auseinander gehen. Die Kurven sind symbat miteinander, ein Zeichen dafür, dass die Konzentrationsfunktion aller untersuchten Salze dieselbe ist. Allein *HCl* bildet eine Ausnahme, als ob die *H*-Ionen eine extrakatalytische Wirkung hätten.

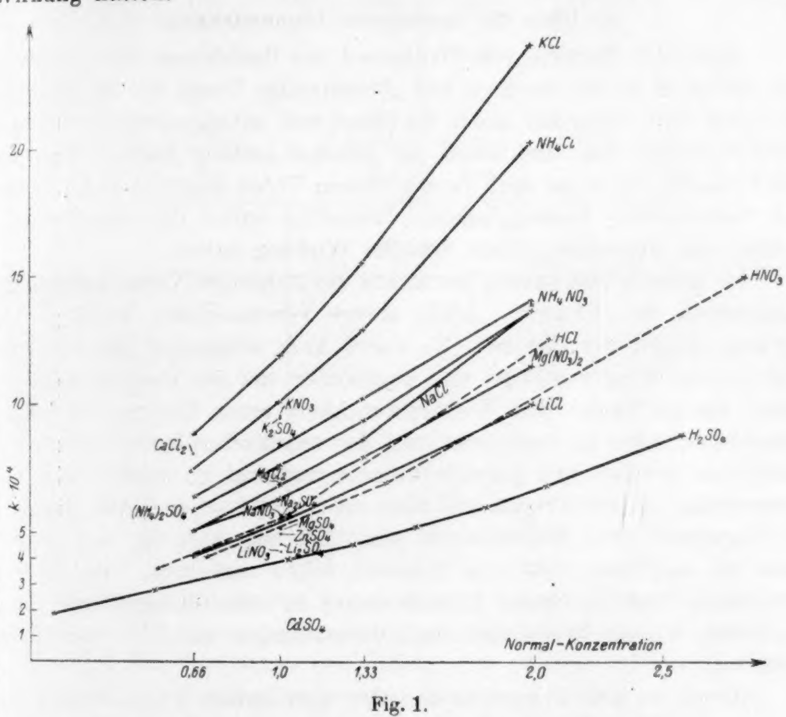


Fig. 1.

Als wir die Untersuchungen angefangen haben, planten wir, die Konzentrationsabhängigkeit der Neutralsalze bis zu den gesättigten Lösungen zu verfolgen. Wegen der erwähnten Verunreinigung des Schuchardtschen Persulfats aber mussten wir die Versuche früher abschliessen und die Aufklärung dieser Fragen der späteren Untersuchung überlassen.

Bei den Nitraten haben wir nur mit H_4NNO_3 und mit $Mg(NO_3)_2$ bei mehreren Konzentrationen Versuche ausgeführt. Die Kurven zeigen bei $Mg(NO_3)_2$ und bei HNO_3 denselben Verlauf, welcher bei den Chloriden gefunden wurde. Bei H_4NNO_3 ändert sich der Wert von k linear mit

der Konzentration. Auch hier besteht eine starke spezifische Wirkung bei den Ionen von gleichem Typus.

Bei den Sulfaten haben wir nur mit $(H_4N)_2SO_4$ und mit H_2SO_4 bei mehreren Konzentrationen Versuche ausgeführt. Der Verlauf der Kurven ist der oben erwähnte. Auch hier besteht eine starke spezifische Wirkung bei den Ionen von gleichem Typus.

d) Über die spezifische Ionenwirkung.

Nach der Theorie von Brönsted bei Reaktionen mit positivem Salzeffekt, d. h. bei welchen nur gleichnamige Ionen an der Reaktion beteiligt sind, üben vor allem die Ionen von entgegengesetzter Ladung eine Wirkung aus. Die Ionen mit gleicher Ladung dagegen sind fast wirkungslos, wenn sie auch verschiedenen Typen angehören, d. h. wenn sie verschiedene Ladung haben. Weiterhin sollen die verschiedenen Ionen von demselben Typus dieselbe Wirkung haben.

Im grossen und ganzen bestätigen die bisherigen Versuchsdaten die Annahmen der Theorie. Auch unsere Versuchsdaten bestätigen in grossen Zügen die Theorie. Es wurde aber wiederholt die Spezifität der Ionenwirkung bestätigt, was einstweilen mit der Theorie nicht erklärt werden kann. Zur Weiterentwicklung einer Theorie der Ionenreaktionen wäre es erwünscht, von der spezifischen Ionenwirkung ein möglichst grosses und genaues Versuchsmaterial zu haben. Zur Beantwortung solcher Fragen sind aber nur Reaktionen geeignet, die auch in Gegenwart von Neutralsalzen möglichst ungestört vor sich gehen, was bei den Ionenreaktionen ziemlich selten vorkommt. Da die besprochene Reaktion diesen Anforderungen in vieler Hinsicht entspricht, so haben wir die diesbezüglichen Untersuchungen nicht für überflüssig gehalten.

Wenn in dem Folgenden von der spezifischen Ionenwirkung die Rede sein wird, unterscheiden wir eine spezifische Wirkung der gleichnamigen und der ungleichnamigen Ionen. Da bei der besprochenen Reaktion nur Ionen mit negativer Ladung vorkommen, so sind die Ionen mit entgegengesetzter Ladung die Kationen, die mit gleicher Ladung die Anionen.

Die spezifische Ionenwirkung der gleichnamigen Ionen.

Von den einwertigen Kationen wurden auf ihre Wirkung die H-, H_4N-, K-, Li-, Na-Ionen, von den zweiwertigen die Ca-, Cd-, Mg-, Zn-Ionen untersucht. Bei jedem Kation wurden Versuche mit Cl-, NO_3- und SO_4-Ionen gemacht.

Tabelle 10.

	Chlorid				Nitrat			
	0·66 n	1·0 n	1·33 n	2·0 n	0·66 n	1·0 n	1·33 n	2·0 n
K	8·80	11·9	15·5	24·1	—	9·52	—	—
NH_4	7·37	10·1	12·9	20·3	6·39	8·49	10·2	14·1
Na	5·07	6·86	8·63	13·7	—	5·67	—	—
Li	4·08	5·39	6·85	10·0	—	4·28	—	—
Ca	8·08	—	—	—	—	—	—	—
Mg	—	6·87	—	—	5·06	6·31	7.39	11·5
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd	—	—	—	—	—	—	—	—
	0·5175 n	1·034 n		2·069 n	0·7092 n		1·4184 n	2·8368 n
H	3·60	5·69		12·5	4·06		6·92	15·0

	Sulfat			
	0·66 n	1·0 n	1·33 n	2·0 n
K	—	9·48	—	—
NH_4	5·88	7·65	9·36	13·7
Na	—	5·56	—	—
Li	—	4·55	—	—
Ca	—	—	—	—
Mg	—	5.11	—	—
Zn	—	4·97	—	—
Cd	—	1·32	—	—
	0·505 n	1·032 n	1·296 n	2·055 n
H	2·78	3·92	4·52	6·84

Am besten ausgeprägt bekommt man die spezifische Kationenwirkung, wenn die Anionen dieselben sind. Wie aus den in der Tabelle 10 zusammengestellten Daten ersichtlich, gibt es eine sehr starke spezifische Kationenwirkung, welche bei allen drei erwähnten Anionen der Grössenordnung nach ungefähr dieselbe bleibt. Bei den einwertigen Ionen hat das K-Ion die grösste, die Li- und H-Ionen die kleinste Salzwirkung, und der Unterschied bei 0·66 und 1 n Lösungen ist mehr als 100 %, also so gross, dass bei der besprochenen Reaktion, bei den erwähnten Konzentrationen, kaum mehr von der Gültigkeit der Brönstedschen Theorie die Rede sein kann. Die Reihenfolge bei der Grösse der Wirkung bleibt bei allen drei Anionen dieselbe.

Der Verlauf der Kurven (siehe Fig. 1) lässt vermuten, dass die spezifische Ionenwirkung mit der Konzentration anwächst. Um feststellen zu können, in welchem Masse die spezifische Ionenwirkung sich mit der Konzentration ändert, haben wir weitere Versuche begonnen.

Tabelle 11.

Salz	$k_n : k_0$ $n = 0{\cdot}66$	$k_n : k_0$ $n = 1{\cdot}00$	$k_n : k_0$ $n = 1{\cdot}33$	$k_n : k_0$ $n = 2{\cdot}0$	$\frac{k_{1\cdot0\,n}}{k_{0\cdot66\,n}}$	$\frac{k_{1\cdot33\,n}}{k_{1\cdot0\,n}}$	$\frac{k_{2\cdot0\,n}}{k_{1\cdot33\,n}}$	$\frac{k_{1\cdot33\,n}}{k_{0\cdot66\,n}}$	$\frac{k_{2\cdot0\,n}}{k_{1\cdot0\,n}}$	$\frac{k_{2\cdot0\,n}}{k_{0\cdot66\,n}}$
KCl . . .	5·39	7·30	9·50	14·78	1·35	1·30	1·55	1·76	2·02	2·74
NH_4Cl .	4·52	6·19	7·91	12·45	1·37	1·28	1·57	1·75	2·01	2·75
$NaCl$ . .	3·11	4·20	5·29	8·40	1·35	1·26	1·58	1·70	2·00	2·70
$LiCl$. . .	2·50	3·30	4·20	6·13	1·32	1·27	1·46	1·68	1·85	2·45
HCl[1]) . .	2·54	3·39	4·41	7·30	1·33	1·30	1·64	1·73	2·13	2·84
NH_4NO_3	3·92	5·20	6·25	8·52	1·32	1·20	1·36	1·59	1·63	2·17
$Mg(NO_3)_2$	3·10	3·87	4·86	7·05	1·24	1·26	1·45	1·57	1·82	2·27
HNO_3[1]) .	2·36	3·12	3·98	6·08	1·32	1·27	1·52	1·69	1·94	2·57
$(NH_4)_2SO_4$	3·60	4·69	5·74	8·40	1·30	1·22	1·46	1·59	1·79	2·33
H_2SO_4[1]) .	1·90	2·36	2·85	4·11	1·24	1·21	1·44	1·50	1·74	2·16

Es lässt sich aus den Daten der Tabelle 11 nicht herauslesen, dass die spezifische Ionenwirkung mit der Konzentration anwächst. Es kann aber festgestellt werden, dass die Spezifität der Ionenwirkung schon bis zur Konzentration 0·66 grösstenteils zur Geltung kommt. Dies zeigt der Umstand, dass die Quotienten $\frac{k_{1\,n}}{k_{0\cdot66\,n}}$, $\frac{k_{2\,n}}{k_{1\,n}}$ usw. bei den untersuchten verschiedenen Neutralsalzen fast den gleichen Wert haben.

Bei den zweiwertigen Kationen haben wir nur bei den Sulfaten in 1 n Lösung vergleichbare Versuchsdaten. Magnesium und Zink zeigen keine spezifische Ionenwirkung, und der Grössenordnung nach geben sie fast den gleichen Wert wie das *Li*-Ion. Das Cadmium verlangsamt die Reaktion ziemlich stark. Dies kann vielleicht so erklärt werden, dass die *Cd*-Ionen mit den Reaktionskomponenten, wahrscheinlich mit den *J*-Ionen, nicht reaktionsfähige Komplexe bilden.

Die spezifische Ionenwirkung der ungleichnamigen Ionen.

Zur Beurteilung der spezifischen Anionenwirkung muss man die Resultate der Versuche miteinander vergleichen, die mit Salzen, die gemeinsame Kationen haben, gemacht worden sind. Im allgemeinen haben die stärkste Wirkung die Chloride, dann die Nitrate, und die schwächste die Sulfate. Von den Alkalimetallen bei *K*, *Li*, *Na* verschwindet die spezifische Anionenwirkung bei den Nitraten und Sulfaten, die Chloride zeigen aber auch bei diesen Metallen eine ausge-

[1]) Entsprechende Daten sind durch graphische Inter- bzw. Extrapolation bestimmt, bzw. aus solchen Werten berechnet worden. $k_0 = 1{\cdot}63$.

prägte spezifische Wirkung. Diese Resultate zeigen also, dass auch die gleichnamigen Ionen, mindestens in grösseren Konzentrationen, eine spezifische Ionenwirkung haben können.

W. E. Timofeew, G. E. Muchin und W. G. Gurewitsch[1]) haben die Salzwirkung bei der Ionenreaktion: $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ untersucht. Die Reaktion geht bei nicht zu grosser Neutralsalzkonzentration nach der stöchiometrischen Reaktionsgleichung gemäss trimolekular vor sich. Wie aus der Tabelle 12 ersichtlich, gibt es bei den Chloriden, bei den zwei Konzentrationen: 0·0625 *n* und 0·125 *n* eine kleine spezifische Ionenwirkung, die sich mit der Konzentration ändert. Cadmium verhält sich ganz anomal, was die Autoren mit Komplexbildung erklären möchten.

Tabelle 12. $c_{FeCl_3} = 0{\cdot}0625, \frac{c_{SnCl_2}}{2} = 0{\cdot}0625.$

Salz	*k* in 0·0625 *n* Salzlösung	*k* in 0·125 *n* Salzlösung
—	24·6	24·6
$NaCl$	40·4	61·4
KCl	39·4	59·0
$H_4N.Cl$	37·9	59·1
$BaCl_2$	40·9	56·4
$CdCl_2$	29·2	34·1

e) **Zusammenhang zwischen Ionenwirkung und Ionenladung.**

Sehr auffallend ist, dass die zweiwertigen Metalle Magnesium und Zink, in 1 *n* Konzentration zugemischt, eine viel schwächere Salzwirkung haben, als nach der Theorie zu erwarten ist (Tabelle 10). Nach der Theorie von Brönsted sollten die zweiwertigen Kationen eine viel grössere Wirkung haben als die einwertigen, wenn sie in äquivalentnormaler Konzentration anwesend sind.

Dieses Resultat steht auch mit den in der Literatur vorkommenden Versuchsdaten im Widerspruch. Wie aus den in der Tabelle 13 zusammengestellten Daten ersichtlich, haben die mehrwertigen Kationen bei der Ionenreaktion der alkalischen Verseifung des Kaliumnitrouretanats eine viel stärkere Wirkung[2]). Dieselben Resultate hat B. Holmberg bei einer Reihe von Ionenreaktionen bekommen. So bei der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 161 (1925).
[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **144**, 248 (1925).

alkalischen Verseifung von Äthylglykolsäure[1]), bei der alkalischen Zersetzung der dibrombernsteinsauren Salze[2]), weiterhin bei der alkalischen Zersetzung der α-β-dibrompropion- und α-β-dibrombuttersauren Salze[3]). Überall ist die Wirkung der zweiwertigen Ionen etwa 1·2 mal grösser als die der einwertigen.

Tabelle 13.
$c_{OH'} = 0{\cdot}025$, $c_{\text{Nitrour.}} = 0{\cdot}00581$.

Salz	$c_{\text{tot.}}$	k
—	0·0308	0·196
KCl	0·1008	0·242
K_2SO_4	0·1008	0·243
$K_3Co(CN)_6$	0·1008	0·247
$Pt(NH_3)_4Cl_2$	0·1008	0·306
$Co(NH_3)_6Cl_3$	0·1008	0·586

Tabelle 14.
$K_2S_2O_8 = 0{\cdot}0125\, n$, $KJ = 0{\cdot}025\, n$
Salz $= 0{\cdot}2\, n$.

Salz	$k \cdot 10^4$
K_2SO_4 . . .	3·72
$CoSO_4$ . . .	2·97
$NiSO_4$ . . .	3·03
$ZnSO_4$ . . .	2·84
$MnSO_4$ . . .	2·79
$MgSO_4$ . . .	2·77

Alle diese Reaktionen gehören zu dem gleichen Reaktionstypus, bei welchem der kinetische Aktivitätsfaktor F die Form $\frac{f_1^2}{f_2}$ hat. Bei der von uns untersuchten Reaktion, wo der kinetische Aktivitätsfaktor die Form $\frac{f_1 f_2}{f_3}$ hat, wo also diese Wirkung noch ausgeprägter sein sollte, hat man einen Widerspruch zu der Theorie.

Da bei grösserer Salzkonzentration solche störende Nebeneinflüsse zur Geltung kommen könnten, die die spezifische Wirkung der ein- und zweiwertigen Ionen verdunkeln, haben wir einige Versuche mit den Sulfaten der zweiwertigen Kationen: *Co*, *Mg*, *Mn*, *Ni*, *Zn*, weiterhin mit K_2SO_4 in $0{\cdot}2\, n$ Konzentration ausgeführt. Wie ersichtlich (Tabelle 14), haben die zweiwertigen Kationen auch bei dieser Konzentration eine schwächere Wirkung, als man nach der Theorie erwarten möchte. Wie dies zu erklären ist, können wir einstweilen nicht angeben.

f) Zusammenhang zwischen der spezifischen Salzwirkung und den physikalischen Eigenschaften der Ionen.

Es ist naheliegend, bei den Ionen von gleichem Typus zwischen der spezifischen Ionenwirkung und den physikalischen Eigenschaften der Ionen — wie Hydratationsgrad, Ionenvolum usw. — einen Zu-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 451 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 144 (1912).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 573 (1912).

sammenhang zu suchen. Von den physikalischen Eigenschaften der Lösung kommt vor allem die Viskosität der Lösung in Betracht. Es ist evident, dass bei dem jetzigen Entwicklungszustande der Theorie der wässerigen Lösungen nur von einem Zusammenhang qualitativer Art die Rede sein kann. Zur Beantwortung der Frage eignet sich besonders deswegen die besprochene Reaktion, weil diejenigen Ionen, welche eine stärkere Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausüben sollten, gerade die Kationen sind, bei welchen die nötigen physikalischen Daten besser bekannt sind als bei den Anionen.

Was den Zusammenhang zwischen Hydratationsgrad und Ionenvolum betrifft, so findet man, dass bei den einwertigen Ionen der Hydratationsgrad ungefähr verkehrt proportional ist mit der reaktionsbeschleunigenden Wirkung. Das am stärksten hydratisierte Li-Ion wirkt am schwächsten, das am schwächsten hydratisierte K-Ion hat die stärkste Salzwirkung. Das Na-Ion steht, wie in dem Hydratationsgrad, so auch in der Wirkung zwischen den zwei Ionen. Das H-Ion, da es kein Ionvolum hat, weiterhin das zusammengesetzte H_4N-Ion, kann nicht ohne weiteres zum Vergleich herangezogen werden (Tabelle 15). Zur Beantwortung solcher Fragen eignen sich die zweiwertigen Ionen weniger.

Tabelle 15.

	Ionenvol. 10^{-8} cm	Chlorid			Nitrat			Sulfat		
		$k \cdot 10^4$	Hydr.	Viskos.	$k \cdot 10^4$	Hydr.	Viskos.	$k \cdot 10^4$	Hydr.	Viskos.
K	0·794	11·9	8·6	0·9872	9·52	5·5	0·9753	9·48	25·5	1.1051
Na	0·517	6·86	11·8	1.0973	5·67	8·7	1·0655	5·56	31·8	1·2291
Li	0·380	5·39	—	1·1423	4·28	—	—	4·55	—	1·2905
NH_4	—	10·1	4·3	0·9884	8·49	1·2	0·9722	7·65	16·8	1·1114
H	—	5·52[1]	—	1·0671	5·08[1]	—	1·0266	3·85[1]	—	1·0898
Mg	0·405	6·87	—	1·2015	6·31	—	1·1706	5·11	—	1·3673
Ca	0·714	—	—	1·1563	—	—	—	—	—	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—	4·97	—	—
Cd	0·710	—	—	—	—	—	—	1·32	—	—

Was den Zusammenhang zwischen Ionenvolum und Ionenwirkung betrifft, so kann im Falle der einwertigen Kationen so viel behauptet werden, dass die Ionen mit grösserem Ionenvolum eine grössere Salzwirkung haben (Tabelle 15). Das H-Ion nimmt auch hier eine Ausnahmestellung ein. Das zusammengesetzte H_4N-Ion kann zum Vergleich nicht ohne weiteres herangezogen werden.

[1] Entsprechende Daten sind durch graphische Inter- bzw. Extrapolation bestimmt bzw. aus solchen Werten berechnet worden. $k_0 = 1{\cdot}36$.

Was den Zusammenhang zwischen Viskosität und Ionenwirkung betrifft, besteht ein Zusammenhang qualitativer Art, indem die viskoseren Lösungen kleinere Ionenwirkungen zeigen (Tabelle 15).

Zusammenfassung.

Die Neutralsalzwirkung folgt bei der Ionenreaktion zwischen Persulfat und Jodionen in grossen Zügen den Brönstedschen Neutralsalzwirkungsregeln.

Es wurden die folgenden Salze auf ihre Wirkungen untersucht: *K*-, *Na*-, *Li*-, H_4N-, *Mg*-, *Ca*-Chlorid, *K*-, *Na*-, *Li*-, H_4N-, *Mg*-Nitrat, *K*-, *Na*-, *Li*-, H_4N-, *Co*-, *Cd*-, *Mn*-, *Mg*-, *Zn*-Sulfat, weiterhin die Säuren: HCl, HNO_3, H_2SO_4.

Auch die Wirkung der *H*-Ionen kann der Grössenordnung nach als Neutralsalzwirkung aufgefaßt werden. Die Aktivität der *H*-Ionen wird durch Neutralsalze gesteigert.

Es hat sich eine starke spezifische Ionenwirkung gezeigt, die als spezifische Kationen- und Anionenwirkung aufgefasst werden kann.

Von den einwertigen Kationen hat die grösste Wirkung das *K*-Ion, die kleinste das *Li*-Ion.

Bei den einwertigen Metallen haben die kleinste Salzwirkung die Sulfate, die grösste die Chloride.

Bei *K*, *Na*, und bei *Li* bei den Nitraten und Sulfaten verschwindet die spezifische Anionenwirkung.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Neutralsalzwirkung wurde bis zu 2 *n* Lösungen bei den Stoffen: KCl, $NaCl$, $LiCl$, H_4NCl, HCl, H_2SO_4, $(H_4N)_2SO_4$, H_4NNO_3, HNO_3, $Mg(NO_3)_2$ verfolgt und festgestellt, dass sie keine lineare oder logarithmische Funktion ist.

Die zweiwertigen Kationen folgen — so in kleineren wie in grösseren Konzentrationen —, nicht die Brönstedsche Neutralsalzregel.

Bei den einwertigen Ionen üben die Ionen mit grösserem Ionenvolum eine grössere Salzwirkung aus.

Bei den *K*-, *Na*-, *Li*-, H_4N-Salzen besteht ein Zusammenhang qualitativer Art zwischen Ionenwirkung und Viskosität, indem die viskoseren Lösungen eine kleinere Salzwirkung haben.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Ungarischen Staatsfond zur Förderung der Naturwissenschaften unseren wärmsten Dank aussprechen.

Szeged (Ungarn), 2. Chemisches Institut der Universität.

März 1927.

Untersuchungen über den Becquereleffekt I.

Von

J. Lifschitz und **S. B. Hooghoudt.**

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 4. 27.)

1. Einleitung.

Seitdem E. Becquerel die seither als Becquereleffekte (B.-E.) bezeichneten Photo-Potentialänderungen an Elektroden, die in einen Elektrolyt tauchen, entdeckte, haben sich zahlreiche Forscher mit der Untersuchung dieser Erscheinungen beschäftigt. Weit über 200 Abhandlungen über den B.-E. sind bisher erschienen, ohne dass eine abschliessende Aufklärung desselben erzielt worden ist. Eine kritische Übersicht dieser Fülle von Arbeiten kann hier nicht gegeben werden[1]). Versucht man immerhin die wesentlichsten bisher gewonnenen Ergebnisse kurz zu formulieren, so gelangt man zu etwa folgenden allgemeinen Aussagen.

Der B.-E. ist kein Hallwachseffekt besonderer Art, sondern ein Photovoltaeffekt[2]). Er besteht in einer reversiblen, nachwirkenden Potentialänderung im Lichte, deren Grösse und Richtung von der Natur des empfindlichen Systems, dem Dunkelpotential, der Intensität und der Wellenlänge der erregenden Strahlung abhängt und — elektrochemisch gesprochen — sehr bedeutende Werte erreichen kann. Als lichtempfindlicher Systemteil kann die Elektrode oder der Elektrolyt

---

[1]) Das ist vielleicht auch deshalb unnötig, weil gerade in neuerer Zeit mehrere sehr weitgehend vollständige Literaturübersichten und Referate veröffentlicht worden sind. Siehe in dieser Hinsicht z. B. T. Svensson, Arkiv f. Kemi **7**, 19 (1919); T. Svensson, Diss. Upsala; ferner G. Athanasiu, Ann. d. Physique [10], **4**, 319 (1925); W. Schleussner, Diss. Giessen 1923; K. Schaum und W. Schleussner, Zeitschr. f. wiss. Phot. **23**, 319 (1925); siehe auch die kritischen Referate von J. Lifschitz, Chem. Weekbl. **19**, 22 (1922) und **24**, 143 (1927).

[2]) Zur Begründung siehe G. Trümpler, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 385 (1915); A. Pocchettino, Rend. Acc. Linc. **16**, 58 (1907); Ornstein und van Dijk, Zeitschr. f. physik. Chemie **120**, 282 (1926), sowie Lifschitz, loc. cit. Die Bezeichnung „Becquereleffekt" ist schon aus diesem Grunde der immer noch gelegentlich benutzten „Lichtelektrischer Effekt", die irre führen kann, vorzuziehen.

auftreten, und es ist bemerkenswert, dass bei passend gewählter Wellenlänge an fast allen Elektroden — ausser völlig reinen Metallelektroden — und selbst in den einfachsten Elektrolyten ein B.-E. festzustellen gewesen ist.

Über die photochemischen Vorgänge, die dem B.-E. zugrunde liegen, herrscht noch keine Klarheit, wenn auch mehrfach sehr wertvolle Anschauungen über dieselben entwickelt worden sind. Es handelt sich jedenfalls um rasch ablaufende, teilweise reversible und vermutlich nicht sehr einschneidende chemische Reaktionen, die mit anderen Mitteln bisher nicht zu verfolgen gewesen sind. Vielfach mögen dieselben denn auch in höchst subtilen, chemisch kaum zu formulierenden Verschiebungen bestehen, wie besonders die Untersuchungen von T. Svensson lehren. Die einzige Theorie, die wenigstens in grossen Zügen die bekannten Erscheinungen bei lichtempfindlichen Elektrolyten zu umfassen gestattet, ist die von E. Baur aufgestellte. Danach soll im Lichte bekanntlich eine molekulare Knallgaselektrolyse einsetzen. Doch begegnet auch diese geistreiche Hypothese zahlreichen und erheblichen Schwierigkeiten im einzelnen. Im Falle lichtempfindlicher Elektrodensubstanz dürfte, wie der eine von uns früher ausgeführt hat[1]), ein photochemischer Prozess potentialbestimmend sein, der sich innerhalb des Elektrodenvolumens (Adsorptionsvolumens) abspielt. Die Erforschung dieser Verhältnisse, unter Berücksichtigung der von D. Reichinstein, I. Langmuir u. a. gegebenen Theorien, ist noch nicht durchgeführt, scheint aber wenigstens aussichtsvoll[2]).

2. Der Becquereleffekt in Elektrolytlösungen.

Im folgenden sollen zunächst ausschliesslich B.-E. an solchen Systemen behandelt werden, in denen, mindestens primär, der Elektrolyt den lichtempfindlichen Systemteil darstellt. Die Erforschung dieser Erscheinungen ist chemisch und photochemisch von besonderem Interesse. Bis zu gewissem Grade muss sie übrigens notwendig der Untersuchung empfindlicher Elektroden vorangehen, da besonders im Ultraviolett selbst die einfachsten Elektrolyte B.-E. auftreten lassen.

Es zeigt sich nun, dass bereits die Abgrenzung der als eigentliche B.-E. zu betrachtenden Photo-Potentialänderungen erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

---

[1]) Chem. Weekbl. 1927, loc. cit.

[2]) Auf eine nähere Diskussion dieser Fragen möchten wir an dieser Stelle nicht eintreten, da Untersuchungen an *CuO*-Elektroden in anderen Laboratorien noch im Gange sind, deren Ergebnisse abzuwarten bleiben.

Reversible Potentialänderungen unangreifbarer und an sich lichtunempfindlicher Elektroden können bekanntlich durch zahlreiche Gleichgewichtsverschiebungen im Lichte hervorgerufen werden, die in Elektrolytlösungen verschiedenster Art beobachtet worden sind. Derartige Potentialänderungen einer Platinelektrode unter dem Einflusse umkehrbarer Lichtreaktionen, wie z. B.:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl' \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} Fe^{\cdot\cdot} + 2Cl' + Cl$$ [1]

$$Fe^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Hg^{\cdot}$$ [2]

$$Fe^{\cdot\cdot} + J \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J'$$ [3]

$$(Aryl)_3 C . Cy \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} (Aryl)_3 . C^{\cdot} + Cy'$$ [4]

usw., werden aber niemals als B.-E. angesprochen. Man hat vielmehr allgemein nur solche Potentialänderungen als B.-E. bezeichnet, bei denen ähnliche Gleichgewichtsverschiebungen im Lichte weder zu verfolgen noch zu formulieren waren. Wenn es nun auch keineswegs ausgeschlossen erscheint, dass auch dem B.-E. mindesten in manchen Fällen ähnliche, aber schwerer zu erfassende und zu formulierende Gleichgewichtsverschiebungen zugrunde liegen könnten, so hat doch eine derartige Auffassung keine irgendwie allgemeinere Aufnahme gefunden. Im Falle der Urano—Uranylsalzlösungen ist Trümpler sogar experimentell zu dem Schlusse geführt worden, dass eine reversible Änderung vom Typus:

$$U^{VI} + 2A^{m} \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} U^{IV} + 2A^{m+1}$$

nicht die Ursache des beobachteten B.-E. sein könne. Seit der Verwerfung der Goldmannschen Theorie, die in dem B.-E. eine Art Hallwachseffekt erblickte, hat man vielmehr teilweise oder völlig irreversible Vorgänge als Ursachen des B.-E. angesehen. Die Produkte

---

[1] Siehe u. a. A. Benrath, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 114 (1910).

[2] Chr. Winther, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 138 (1912).

[3] N. Sasaki, Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 61 (1922); E. K. Rideal und E. G. Williams, Soc. **127**, 258 (1925).

[4] J. Lifschitz und Ch. L. Joffé, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 426 (1920).

dieser zum Teil recht verwickelten Reaktionsfolgen verschwinden dann in noch zu schildernder Weise im Dunkeln aus dem bestrahlten System.

Der primäre photochemische Vorgang besteht nach diesen Auffassungen[1]) in der Verlagerung eines Elektrons in dem photoaktiven Molekül bzw. Ion unter Aufnahme eines Energiequantums. Eine derartige Bohrsche Zustandsänderung bildet nun unzweifelhaft den primären Vorgang bei allen photochemischen Reaktionen. Dass mit der Entstehung des energiereicheren, erregten Ions an sich der B.-E. gegeben sein könnte, kann aber schon wegen der kurzen Lebensdauer Bohrscher Zustände[2]) (10^{-8} sec) und der, damit verglichen, sehr langen Nachwirkungsdauer beim B.-E. unmöglich angenommen werden. Abgesehen hiervon nötigen zahlreiche bekannte und im nachfolgenden mitgeteilte Beobachtungen zu dem Schlusse, dass mitunter sogar recht verwickelte Sekundärprozesse beim B.-E. potentialbestimmend wirken. Es ergibt sich also die Notwendigkeit, die Natur derselben aufzuklären, und es drängt sich die Frage auf, ob dieselben möglicherweise in allen Elektrolyten wenigstens gleichartigen Charakter haben möchten.

Nun sind die Potentialänderungen unangreifbarer Elektroden in bestrahlten Elektrolytlösungen insofern etwas verschiedener Art, als auch die Dunkelpotentiale in denselben wechselnden Charakters sein können. Während einer Platinelektrode etwa in Urano | Uranylsalzlösung ein durch deren Zusammensetzung bestimmtes Oxydations-Reduktionspotential aufgeprägt wird, zeigt sie in einer Farbstoff- oder Neutralsalzlösung (bzw. Säure oder Base) ein nicht genauer definiertes Luftpotential, sofern nicht etwa anwesende Oxydations- oder Reduktionsmittel potentialbestimmend auftreten. Dies bedingt in der Tat gewisse Unterschiede im B.-E. von Systemen, die dem „Farbstofftypus" einerseits, dem „Urantypus" andererseits zugehören[3]). Aber gerade deren einfache Erklärung im dargestellten Sinne zeigt, dass hier keine Anhaltepunkte für die Beantwortung der oben gestellten Frage zu gewinnen sind. Tatsächlich sind wir vorerst nicht einmal in der Lage zu beweisen oder auszuschliessen, dass bei allen B.-E. in Elektrolyten dieselben Reaktionsarten anzunehmen sind.

Bei den zeitlich zuerst genauer untersuchten Lösungen von Farb-

---

[1]) E. Baur, Helv. **1**, 186 (1918); Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 102 (1919); **29**, 105 (1923); K. Schaum und W. Schleussner, loc. cit.

[2]) Auch in Flüssigkeiten ist diese Lebensdauer von gleicher Grössenordnung. Siehe hierüber auch Zeitschr. f. physik. Chemie **120**, 302 (1926) bei N. R. Dhar und B. K. Mukerji.

[3]) Siehe Staechelin, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 542 (1919).

stoffen konnte man noch am ehesten die Ursache der B.-E. in spezifischen photochemischen Reaktionen vermuten. So hat man wohl in den Lösungen der Triphenylmethanfarbstoffe z. B. stets mit einem Gleichgewicht zwischen echtem Farbstoffsalz und Leuko- bzw. echtem Triphenylmethanderivat zu rechnen, also z. B. beim Kristallviolett:

$$(CH_3)_2NC_6H_4)_3 \vdots C . X \rightleftarrows [(CH_3)_2NC_6H_4)_3C]^{\cdot}X'$$

echtes Triphenylmethanderivat, farblos. (merichinoides[1])) Farbstoffsalz (farbig).

Derartige Gleichgewichte sind aber durch Bestrahlung zu beeinflussen, wie der eine von uns gezeigt hat[2]). Bei den gewöhnlichen Farbstoffsalzen liegt das Gleichgewicht zwar sehr zugunsten der rechten Seite. Immerhin würde sich bei einer nahe neutralen Farbstofflösung infolge einer derartigen Lichtreaktion die $H^{\cdot}$-Konzentration soviel ändern können, dass eine Potentialänderung im Lichte entstehen könnte. Der eine von uns (Li.) hat daher vor längerer Zeit bereits[3]) versucht, an einer Haberschen Glaselektrode B.-E. in Farbstofflösungen zu messen. Die Versuche wurden in der bekannten Weise[4]) mittels eines Dolezalek-Curieschen Binantelektrometers an dünnwandigen, gut ausgedämpften Glaskölbchen ausgeführt, mit denen vorab jeweils eine Prüfungstitrationsreihe durchgemessen wurde. Die Farbstofflösung befand sich in dem Elektrodenkölbchen, das in eine Chlorkaliumlösung tauchte. Bei den benutzten, sehr gut gereinigten Farbstoffen konnte jedoch niemals eine Potentialänderung von mehr als einigen Millivolt[5]) bei Bestrahlung mittels einer 1000kerzigen Wolframdrahtlampe festgestellt werden, also jedenfalls unvergleichlich viel weniger als normalerweise an Platinelektroden gefunden worden ist.

Noch weniger aussichtsvoll erscheinen von vornherein Versuche um andere photochemische Veränderungen der Farbstoffe zur Erklärung des B.-E. heranzuziehen, insbesondere deswegen, weil sich eine grosse Reihe organischer Elektrolyte bezüglich desselben eng an dasjenige der eigentlichen Farbstoffe anschliesst[6]).

Bei den einfachen anorganischen Elektrolyten, in denen in neuerer Zeit B.-E. gefunden worden ist, konnte vielfach kaum versucht werden

---

[1]) Siehe hierüber J. Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie (Leipzig 1927).

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 1919 (1919), **58**, 2434 (1925); Lifschitz und Joffé, loc. cit.

[3]) Unveröffentlichte Versuche.

[4]) Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. pkysik. Chemie **67**, 385 (1909).

[5]) Niemals mehr als 8 bis 9 Millivolt, meist weniger.

[6]) Siehe Staechelin, loc. cit.

spezifische Lichtreaktionen der einzelnen Stoffe zur Erklärung desselben heranzuziehen. Der B.-E. tritt, wie sich immer mehr zeigte, in anscheinend ähnlicher Form bei so zahlreichen und chemisch wie photochemisch so verschiedenen Elektrolyten auf, dass man schon darum nach einer gemeinsamen möglichen Ursache suchen musste. Auch die einzige allgemeine und zugleich einigermassen plausible Theorie Baurs geht daher von der Annahme aus, dass der B.-E. überall auf wesentlich gleichartige potentialbestimmende Vorgänge zurückzuführen ist. Die Möglichkeit einer Prüfung dieser Anschauung wird uns später noch beschäftigen.

Nach Baur gerät das chemisch lichtempfindliche Molekül durch die Verlagerung eines Elektrons in einen Zustand elektrischer Polarisation, durch den eine nach aussen hin wirkende Voltapotentialdifferenz entsteht. Der Lichtzustand eines derartigen Moleküls M wird durch das Symbol $M\begin{cases}\oplus\\\ominus\end{cases}$ dargestellt. Es stellt gleichsam einen molekularen Elektrolyseur dar, an dem nunmehr in der Lösung anwesende Ionen — vor allem auch $H^{\cdot}$ und OH' —, unter Vernichtung der durch Photopolarisation erzeugten Ladungen, entladen werden können. Von diesem Standpunkte aus erscheinen allgemein Photolysen als molekulare Elektrolysen, die photolysierten Stoffe wirken als Depolarisatoren. Sind keine depolarisierenden Stoffe anwesend, so werden als Produkte der molekularen Elektrolysen entweder eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe oder aber Wasserstoff und Sauerstoff, d. h. Knallgas, entstehen. Ersterer Fall liegt bei den Uranylsalzen vor, hier entstehen nach Trümpler, primär aus U^{VI} drei- und achtwertiges Uran:

$$5U^{VI}\begin{cases}\oplus \rightarrow 3U^{VIII}\\ \ominus \rightarrow 2U^{III}\end{cases},$$

beide sind gegen Wasser unbeständig, vernichten einander oder erzeugen ebenfalls Knallgas. Man hat also auch hier schliesslich nur mit einer Wasserelektrolyse zu rechnen:

$$U^{VI}\begin{cases}\oplus\oplus + U^{IV} \rightarrow U^{VI}\\ \ominus\ominus + 2H^{\cdot} \rightarrow H_2\end{cases},$$

wobei das Uranosalz als kathodischer Depolarisator auftritt[1]). Die photochemische Eigenart des Uranylsalzes spielt in diesem Bild keine Rolle.

Die Bedeutung der Baurschen Theorie liegt in ihrem Vermögen, einerseits den B.-E. und die Photolyse in einheitlicher Weise zu erklären, andererseits den B.-E. selbst und seine Beeinflussung durch

---

[1]) Siehe hierzu E. Baur, Helv. Chim. Acta **1**, 186ff.; Staechelin, loc. cit.

Zusätze — mindestens in grossen Zügen — verständlich zu machen. Ohne neues, über die Beobachtungen E. Baurs und seiner Schüler hinausgehendes Versuchsmaterial ist kaum eine andere ebenso umfassende Theorie zu gewinnen[1]. Bei alledem bereitet aber die Durchführung derselben im einzelnen sehr erhebliche Schwierigkeiten, die besonders deutlich bei einer Betrachtung der Svenssonschen Versuche an einfachsten Elektrolyten hervortreten[2].

Svensson lehnt die Baursche Theorie ab, ohne übrigens eine bessere geben zu können, weil er bei seinen Versuchen keine Bildung von H_2 oder O_2 nachweisen kann und Einleiten von H_2 oder O_2 in den Elektrolyt nach ihm nicht den entsprechenden Effekt gibt. Endlich zeigt er, dass auch Bildung von H_2O_2 oder O_3 als Ursache des Effektes nicht in Betracht kommt[3]. Diesen Schwierigkeiten kann man auf Grund älterer und neuerer Beobachtungen leicht noch eine Reihe weiterer hinzufügen. Zunächst ist der B.-E. durchaus nicht auf wässerige Lösungen beschränkt oder in ihnen besonders charakteristisch[4], seine allerdings noch wenig erforschte Abhängigkeit von der Wellenlänge wird durch die Baursche Theorie nicht leicht zu erklären sein. Und ohne neue Hilfshypothesen lässt sich nicht verstehen, warum bei manchen Elektrolyten Svenssons zuerst ein Negativeffekt auftritt, der bei weiterer Bestrahlung in einen mitunter sehr starken Positiveffekt übergeht[5].

Inzwischen hat G. Athanasiu[6] den Wert der Svenssonschen Versuche entschieden bestritten. Die grossen, rasch anklingenden Effekte Svenssons gehen nach ihm auf Veränderungen der Platinelektrode und nicht des Elektrolyten im Lichte zurück. Die Ursache der Svenssonschen B.-E. sollen in Polarisationserscheinungen liegen, die allerdings nicht näher umschrieben werden, in der Erwärmung der

---

[1] Der Versuch von Schleussner, loc. cit., den B.-E. durch primäre Abgabe von Elektronen, die sekundär mit Ionen reagieren, zu erklären, ist weniger glücklich in der Auffassung und führt jedenfalls nicht weiter als obige Theorie.

[2] T. Svensson, loc. cit.

[3] Siehe zur Kritik: Lifschitz, loc. cit. 1927.

[4] Siehe z. B. B. Goldmann, Ann. d. Physik **27**, 449 (1908); Kochan, Jahrb. Rad. u. Elektronik **2**, 186 (1905).

[5] Es ist allerdings noch nicht ganz sicher, ob diese Umkehrerscheinungen nicht auf besondere Umstände in den Versuchsbedingungen Svenssons zurückgehen. Auch die im nachfolgenden geschilderten Beobachtungen sind aber zum Teil nicht vereinbar mit Baurs Auffassung. Endlich erscheinen nach derselben die B.-E. an lichtempfindlichen Elektroden zunächst völlig verschieden von denjenigen in empfindlichen Elektrolyten.

[6] Loc. cit.

Elektroden, vor allem aber in einer chemischen Änderung der Elektrodenoberfläche, die sie lichtempfindlich macht. Merkwürdigerweise scheint Herrn Athanasiu, Svenssons ausdrückliche Angabe entgangen zu sein, dass die Elektroden selbst gar nicht belichtet zu werden brauchten. Inzwischen ist die Kritik Athanasius ziemlich oberflächlich und stützt sich auf wenig zwingendes Beobachtungsmateral[1]. Allerdings muss zugegeben werden, dass auch die schöne Untersuchung Svenssons zu wenig systematisch und umfassend erscheint angesichts der grundlegenden Bedeutung seiner Entdeckung des ultravioletten B.-E. an einfachsten Elektrolyten.

Es erschien daher vor jeder weiteren Bearbeitung des B.-E. notwendig, die Versuche Svenssons so eingehend als möglich zu prüfen und durch neues Material zu ergänzen. Dabei sollte zunächst mit Sicherheit festgestellt werden, wo der Sitz des Effektes zu suchen ist und inwiefern die Natur der benutzten Elektrode von Einfluss auf den Effekt ist, was zugleich auf eine Prüfung der Angriffe Athanasius hinauskommt.

Über diese Versuche mag zunächst kurz berichtet werden.

3. Versuchsanordnung.

Da es uns darauf ankam die Messungen von Svensson zu prüfen, haben wir unsere Anordnung möglichst genau der von diesem Forscher benutzten nachgebildet. Nur wurden die Belichtungen in einem Lichtthermostaten aus Quarzglas ausgeführt (siehe Fig. 1), dessen Temperatur durch fliessendes Wasser konstant gehalten und durch ein eingesetztes Thermometer kontrolliert werden konnte. Die Messung der Potentiale erfolgte mittels eines Feussnerschen Potentiometers von O. Wolff, Berlin, als Nullinstrument diente ein hochempfindliches Z.-Galvanometer von P. J. Kipp & Zonen, Delft. Der Potentiometerstrom konnte durch einen Kurbelrheostaten grob und einen Kohlerheostaten fein reguliert werden. Die hohe Empfindlichkeit des Nullinstrumentes (10^{-10} A) erlaubte die Messungen bei geschlossenen, nicht eingefetteten Hähnen je zwischen Belichtungs-, Dunkelgefäss und Normalelektrode

[1] Es wäre an und für sich nicht unmöglich, dass der Sitz des B.-E. im Elektrodenvolum zu suchen wäre. Lichtempfindliche adsorbierte Farbstoffe veranlassen bekanntlich bedeutende B.-E. und sensibilisieren ungemein kräftig schwach empfindliche Elektroden [siehe z. B. Minchin, Phil. Mag. **31**, 207 (1891); Ann. d. Physik, Beibl. **15**, 488 (1891); H. Rigollot, Journ. d. Physik **6**, 520 (1897)]. In diesen Fällen musste aber stets die Elektrode direkt bestrahlt werden. Inwiefern die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens für die im vorliegenden behandelten Erscheinungen eine Rolle spielen, muss vorläufig dahingestellt bleiben — die Kritik Athanasius berührt diese Frage in keiner Weise.

(1/1 norm. Kalomel), so dass Diffusion von Verunreinigungen ausgeschlossen war. Als Elektroden dienten, wo nichts anderes bemerkt wird, blanke Platinelektroden von 2 × 2 cm, die aus frischer Platinfolie geschnitten wurden.

Als Belichtungsgefäss diente in den meisten Fällen ein Reagenzrohr aus klarem Quarzglas von 18 cm³ Inhalt. Nur in besonderen Fällen kam ein langes Quarzrohr etwas grösserer Weite mit 65 cm³ Fassungsvermögen zur Verwendung.

Belichtet wurde mit einer Quarzquecksilberlampe von Heraeus, deren Strom durch ein Amperemeter kontrolliert und durch einen Widerstand reguliert werden konnte. Dieselbe war in ein lichtdichtes Metallgehäuse eingebaut, an dessen Vorderseite sich ein der Lampenrichtung paralleler Ausschnitt befand, der durch eine Klappe abgeschlossen werden konnte.

Svensson hat eine etwas grössere Bestrahlungsintensität und ein etwas kleineres Elektrolytvolum (13 cm³) benutzt. Zudem haben wir stets nur einen bestimmten Teil des gesamten Volumens bestrahlt, während der Rest desselben (*I* in Fig. 1) durch Blenden vor direkter Bestrahlung abgedeckt blieb. Das Verhältnis von durchstrahltem und totalem Elektrolytvolum war demgemäss weniger günstig als bei Svensson. Aus allen diesen Gründen weichen unsere Zeit-Lichtpotentialkurven sämtlich etwas von den Svenssonschen insofern ab, als der Anstieg weniger steil ist. Das Anklingen des Effektes erfolgte also langsamer.

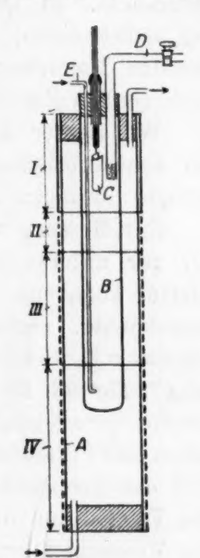


Fig. 1. Lichtthermostat. *A* Quarzrohr, *B* Belichtungsgefäss aus Quarzglas, *C* Platinelektrode, *D* Elektrolytheber zur Dunkelelektrode, *E* Gaseinleitungsrohr.

Die untersuchten Lösungen wurden in ausgekochtem, destilliertem Wasser bereitet und während des Erkaltens und des Verbleibes im Lichtthermostaten durch einen kräftigen Stickstoffstrom gerührt. Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, durch mehrere Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung von etwa anwesendem Sauerstoff befreit und passierte dann je eine Waschflasche mit Kalilauge und mit destilliertem Wasser. Wir konnten uns übrigens davon überzeugen, dass der Bombenstickstoff an sich bereits recht rein war.

Die folgenden Elektrolyte wurden untersucht.

$CuSO_4$*	$MnSO_4$	Tl_2SO_4
$NiSO_4$*	$CdSO_4$	$TlNO_3$
$ZnSO_4$*	Ag_2SO_4	$NaOH$
H_2SO_4*	$AgNO_3$	KOH

Die mit einem * versehenen Stoffe hat auch Svensson bereits untersucht. In jedem Falle überzeugten wir uns von der Reinheit der verwendeten, reinsten, käuflichen Stoffe, was durchaus, auch bei reinsten Handelspräparaten, wie sogleich gezeigt werden wird, für vorliegenden Zweck notwendig ist.

Wo immer möglich, wurden $^1/_1$ norm. Lösungen verwendet, nur bei schwerlöslichen, mussten $^1/_{10}$ norm., $^1/_{100}$ norm. oder einfach gesättigte Lösungen zur Untersuchung kommen.

Zur Messung wurde nach sorgfältiger Reinigung des Quarzgefässes der zur untersuchende Elektrolyt eingefüllt, die zuvor durch konzentrierte, kochende Salpetersäure gereinigte, mit Wasser längere Zeit ausgekochte, geglühte und erkaltete Elektrode eingesetzt und unter Rühren mit Stickstoff abgewartet, bis im Dunkeln keine Potentialänderung während 15 bis 20 Minuten mehr stattfand. Dann wurde die bereits vorher gezündete Lampe freigegeben und z. B. von 5 zu 5 Minuten das Potential gemessen, bis keine Änderung mehr erfolgte. Ein Teil der Beobachtungen ist in beifolgenden Kurventafeln dargestellt. Die Temperatur der bestrahlten Elektrolyte wurde auf 15° gehalten. Die Messungen erfolgten gegen die $^1/_1$ norm. Kalomelelektrode, deren Potential durchweg auf 19° reduziert wurde. In den beigefügten Diagrammen sind als Abszissen die Zeit in Minuten, als Ordinaten die Spannungen in Millivolt angegeben, das Dunkelpotential vor Beginn der Belichtung ist jeweils Null gesetzt.

4. Die Versuche von Svensson.

Die Nachprüfung der Svenssonschen Versuche ergab im allgemeinen deren vollständige Reproduzierbarkeit; Richtung und Grössenordnung der Potentialänderungen waren dieselben; die Ursachen abweichender Beobachtungen konnten vielfach durch genauere Untersuchung aufgeklärt werden. Es genügt hier, die nicht aufgeklärten Differenzen gegenüber den Beobachtungen dieses Forschers festzustellen.

1. Bei reiner Schwefelsäure ($^1/_1$ norm.) konnten wir den primär bei Svensson auftretenden Negativeffekt nicht finden (siehe Diagramm Fig. 2). Beim Verdunkeln fiel das Potential langsam ab, ohne die von Svensson beobachtete anfängliche Steigung zu zeigen. Die von uns

verwendeten, sehr reinen Proben von Akkumulatorensäure verhielten sich also regelmässiger bzw. einfacher als die Svenssonsche Säure.

2. Manganosulfat zeigte bei Bestrahlung keine Zersetzung und gab meist einen positiven Effekt. Scheinbar spielen hier wie beim Zinksulfat, das sich bei uns recht unregelmässig verhielt, Hydrolyseerscheinungen eine wichtige Rolle.

3. Nickelsulfat zeigt nur, wenn es absolut frei von Eisen und Kobaltspuren ist, den von Svensson beobachteten Effekt, hierauf kommen wir später noch zurück.

Bestätigt wurde ferner, dass die Elektrode selbst nicht bestrahlt zu werden braucht, und dass es, mindestens für die bequeme Beobachtung des Effektes unter den gewählten Versuchsbedingungen, notwendig ist, während der Belichtung gut zu rühren. Wir verwendeten hierzu reinen Stickstoff. Sehr lehrreich ist der folgende von Svensson mitgeteilte, von uns vollkommen reproduzierte Versuch. Man bestrahlt ohne zu rühren den Elektrolyt einige Zeit allein, während die Elektrode im abgedeckten Teil 1 des Rohres keine Strahlung erhält. Die hierbei auftretende Potentialänderung der Elektrode ist relativ gering. Wird nun das Licht ganz abgeschlossen und gerührt, so tritt die normale Potentialänderung auf, erreicht ein Maximum und sinkt wieder ab.

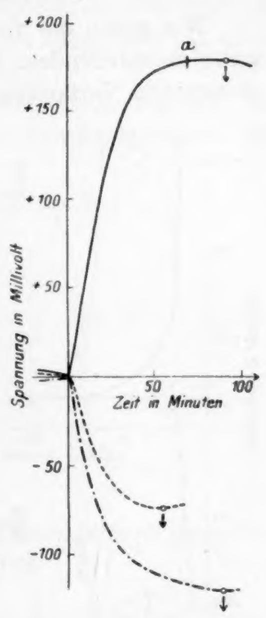


Fig. 2.

—— $^1/_1$ norm. H_2SO_4
---- $^1/_1$ norm. $NaOH$
-·-·- $^1/_1$ norm. KOH

Lampenabstand 15·5 cm. Elektrode unbelichtet, ↓ bedeutet Abbruch der Belichtung. Bei *a* Elektrode mitbestrahlt.

Mit einigen anderen Elektrolyten ($CdSO_4$, H_2SO_4 u. a.) wurde folgender Versuch ausgeführt. Man bestrahlt unter kräftigem Rühren, während die Elektrode im abgeschirmten Gefässteile 1 steht, bis zum maximalen Lichtpotential. Lässt man nunmehr die Elektrode in den bestrahlten Teil des Gefässes fallen, so erfolgt keine merkliche weitere Potentialänderung (siehe auch Diagramm 7 und 2[1]).

Aus diesen Versuchen geht nicht nur hervor, dass die Bestrahlung der Elektrode unnötig für das Zustandekommen des Effektes ist, sondern

[1]) Einen anderen Versuch, der zeigt, dass die Elektrode selbst nicht bestrahlt zu werden braucht siehe bei Trümpler, loc. cit.

auch, dass in dem bestrahlten Elektrolyten Stoffe entstehen, die immerhin so beständig sind, dass sie zum Teil zur Elektrode diffundieren, vollständiger durch Rühren an sie gebracht werden können und dann das Elektrodenpotential beeinflussen.

5. Rolle von Elektrolyt und Elektrode.

Wie schon die vorangehend referierten Versuche lehren die nunmehr mitzuteilenden, dass der B.-E. seine Ursache primär in photochemischen Veränderungen des Elektrolyten haben muss.

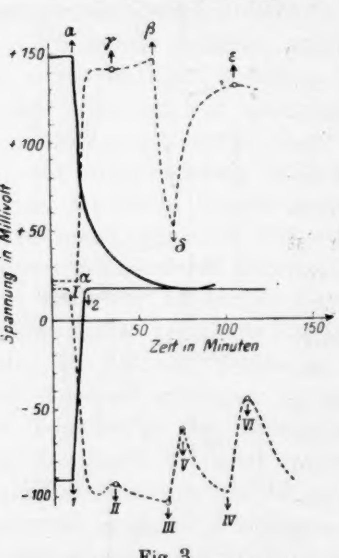


Fig. 3.
—— oben $^1/_1$ norm. $CdSO_4$ aq. Elektrode *I*.
—— unten $^1/_1$ norm. $CuSO_4$ aq. Elektrode *I*.
- - - } ebenso, Elektroden *II*.
Bei *a*, *α*, *I*, *1* Elektroden vertauscht. Bei *γ* bzw. *II* erneute Bestrahlung. Bei *β* bzw. *III* gekocht. *δ* bzw. *V* Potential nach Kochen, hierauf erneute Bestrahlung, wobei *ε* und *IV* erreicht werden. Bei *IV* nochmals gekocht, bei *VI* erneute Bestrahlung.

1. Von ein und derselben Elektrolytlösung ($CuSO_4$ oder $CdSO_4$) wird ein Teil im Dunkeln bewahrt, der andere im Thermostaten bestrahlt. In jeden der beiden Lösungsteile wird eine Platinelektrode eingesenkt und ein kräftiger Stickstoffstrom hindurchgeschickt. Nachdem die Elektrode im bestrahlten Elektrolyten ihr maximales Lichtpotential erreicht hatte, wurde rasch das Licht abgestellt und die Elektroden vertauscht. Dann ändert sich (siehe Diagramm 3) das Potential der aus dem Dunkelgefäss in den bestrahlten Elektrolyten gebrachte Elektrode bis zum Lichtpotential. Bei erneuter Bestrahlung erfolgt kein wesentlicher weiterer Potentialanstieg. Die aus dem bestrahlten Elektrolyt in das Dunkelgefäss verbrachte Elektrode geht im letzteren ebenso rasch auf ihr Dunkelpotential zurück.

Die Nachwirkung der Bestrahlung ist also in den benutzten Elektrolyten genügend stark und langdauernd um eine so erhebliche Potentialänderung der aus dem Dunkelgefäss eingebrachten Elektrode zu bewirken, dass an derselben bei erneuter Bestrahlung kein wesentlicher Potentialanstieg mehr statthat. Ob ein solcher zu beobachten ist hängt natürlich von der Schnelligkeit des Abklingens, also

dem gewählten Elektrolyt, und von der Geschwindigkeit, mit der der Versuch ausgeführt wird, ab.

2. Statt, wie im vorangehenden Versuch, die Elektroden kann man auch nach Lichtabschluss bestrahlten und unbestrahlten Elektrolyt vertauschen. Dann sinkt das Potential der Lichtelektrode in dem Dunkelelektrolyten sogleich auf deren Dunkelpotential, während die Dunkelelektrode in dem vorbestrahlten Elektrolyt nahezu auf das maximale Lichtpotential kommt (siehe Diagramm 4).

3. Wird nach Erreichung des maximalen Lichtpotentials der Elektrolyt rasch aus dem Bestrahlungsgefäss herausgenommen und

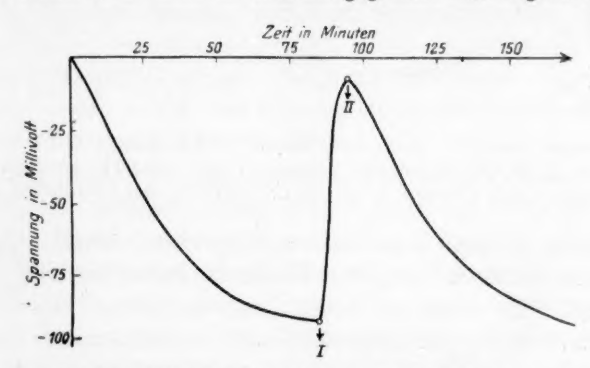


Fig. 4. 1/1 norm. $CuSO_4$, Lampenabstand 15·5 cm. Bei *I* Elektrolyt durch unbestrahlten ersetzt, bei *II* erneute Bestrahlung.

gekocht (1 Minute), rasch abgekühlt und dann wieder in das Thermostatengefäss eingefüllt, so ist der erreichte Effekt verschwunden ($CuSO_4$, $CdSO_4$ Fig. 3).

4. Die Elektrode kann in eine besondere schwarze Glashülse eingesetzt werden, die jede Spur von direktem oder diffusem Licht fernhält. Der Effekt ändert sich dadurch nur insofern, als die Diffusion des bestrahlten Elektrolyten zur Elektrode behindert wird.

5. Die absolute Grösse der Potentialänderung hängt stark ab von dem Verhältnis des bestrahlten Elektrolytvolumens zum totalen. Dies konnte einmal durch Verwendung eines 65 cm³ fassenden und eines kleinen 18 cm³ fassenden Versuchsrohres festgestellt werden. Sodann aber konnte durch Abblendung am kleinen Rohr die Rolle des Elektrolytvolums erkannt werden. Von demselben Versuchsrohr konnte durch Papierblenden jeder der Teile 2, 3 und 4 für sich dem Lichte freigegeben werden, während Teil 1 bei allen Versuchen durch eine angeklebte Ringblende gegen Bestrahlung geschützt war. Waren 2 und 3

abgedeckt, so wurde der kleinste, waren 3 und 4 abgedeckt ein grösserer (Diffusion), war nur 1 abgedeckt der grösste Effekt beobachtet werden (Fig. 5).

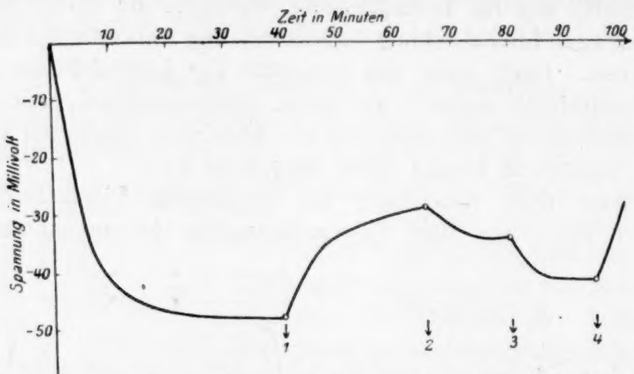


Fig. 5. Elektrolyt: Gemisch von $^1/_1$ norm. Kupfer- und Cadmiumsulfat. 2 : 1. Elektroden unbelichtet, *1*: *II*, *III* und *IV* bestrahlt, zwischen *1* und *2* nur *IV*, zwischen *2* und *3* nur *II* und zwischen *3* und *4* wieder *II*, *III* und *IV* bestrahlt. Bei *4* Belichtung abgebrochen.

Es wurde übrigens in besonderen Versuchen wiederholt festgestellt, dass direkte Mitbestrahlung der Elektrode keine merklich grösseren Effekte ergab. Es möge bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, dass sich platinierte Elektroden langsamer auf konstantes Dunkel- wie Lichtpotential einstellen und mindestens innerhalb unserer Versuchszeiten geringere Effekte zeigen als blanke. Die Ursache hierfür liegt nicht etwa in einer katalytischen Zersetzung der Lichtprodukte, sondern wohl vor allem in der unvergleichlich viel grösseren Oberfläche platinierter Elektroden. Setzt man in ein und dasselbe Gefäss eine blanke und eine platinierte Elektrode von gleicher Grösse nebeneinander ein, so ändert sich bei der Bestrahlung das Potential der ersteren rasch, dass der zweiten nur sehr langsam (Diagramm Fig. 6.)

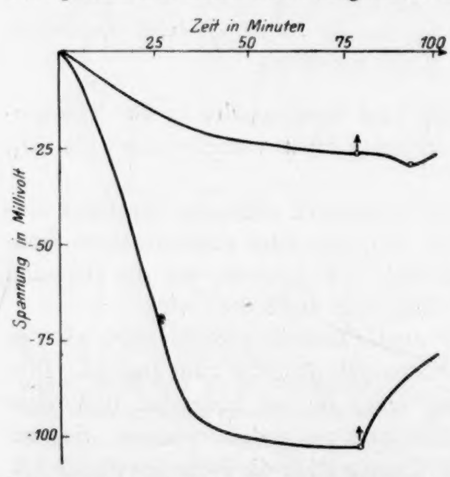


Fig. 6. Elektrolyt $^1/_1$ norm. Kupfersulfat in Wasser. Obere Kurve platinierte Platinelektrode, untere Kurve blanke Platinelektrode. Elektroden belichtet, nur Teil II (Fig. 1) bestrahlt. ↑ Abbruch der Belichtung.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, dass der B.-E. auf einer nachwirkenden Veränderung des Elektrolyten beruht, nicht aber wie Athanasiu meinte, auf die Ausbildung lichtempfindlicher Schichten an der Elektrode oder gar auf Temperatureinflüsse zurückgeht. In welcher Weise die anzunehmenden Lichtprodukte die Elektrode beeinflussen, werden wir weiterhin noch untersuchen.

6. Einfluss von Verunreinigungen, Gemische.

Sehr auffallend, aber trotzdem in der Literatur kaum beachtet, ist der Einfluss geringer Mengen von Verunreinigungen des Elektrolyten auf die Becquerel-Potentialänderungen. Wir beobachteten denselben zuerst bei Nickelsulfatlösungen, die nach Svensson einen kräftigen Negativeffekt zeigen sollen. Das von uns verwendete Nickelsulfat (kobaltfrei) gab aber zunächst keinerlei Effekt.

Es zeigte sich nun, dass das Präparat noch Spuren von Ferro- und Ferrisalzen enthielt. Nach Entfernung der Ferrisalze war ein Positiveffekt, nach Entfernung auch der Ferrosalze dagegen der Svenssonsche Negativeffekt zu beobachten. Auch beim Mangano- und Zinksulfat (benutzt wurden analytisch reine Präparate) konnten anscheinend wegen Spuren von Verunreinigungen, vielleicht auch nur von Hydrolyseprodukten, keine gut definierten Effekte wahrgenommen werden, obschon die Lösungen klar blieben und keine Zersetzung festzustellen war.

Vielleicht das überraschendste Beispiel dafür, dass der B.-E. in Gemischen durchaus nicht additiv zu sein braucht, fanden wir bei Lösungen von Kupfer- und Cadmiumsulfat. Eine kleine Menge Kupfersulfat (z. B. 2%) verminderte den Positiveffekt des Cadmiumsalzes von +0·140 Volt auf —0·024 Volt, während Zusatz von 10% Kupfersulfat ihn sogar auf —0·200 herabdrückte. Umgekehrt bewirken aber geringe Mengen von Cadmiumsulfat keineswegs ähnlich starke Positivierungen der Elektrode in Kupfersulfat.

Bei manchen Gemischen von Kupfer- und Cadmiumsulfatlösungen scheint der Becquerel-Effekt Maxima bzw. Minima zu besitzen. Ein Maximum fanden wir bei vorläufigen Versuchen bei der Zusammensetzung von $\sim 4\,CuSO_4 : 1\,CdSO_4$, ein Minimum bei $\sim 1\,CuSO_4 : 6\,CdSO_4$. Diese Beobachtungen bedürfen indes noch genauer Prüfung mit exakteren Methoden und seien hier nur unter dem nötigen Vorbehalt gegeben.

Es ist übrigens möglich, dass ähnlich starke Beeinflussungen durch Lösungsgenossen, wie sie beim Cadmiumsulfat beobachtet wurden, zu

den Ausnahmen gehören und mit dem komplexen Charakter dieses Stoffes, auf den ja seine Zusammensetzung $3\,CdSO_4 . 8\,H_2O$ hinweist, zusammenhängen könnten.

7. Die Richtung des Effektes

hängt im allgemeinen durchaus von der Natur des Elektrolyten ab. Während Svensson, wenigstens primär, lediglich Negativierungen beobachtete, haben wir bei einigen neu untersuchten Elektrolyten sogar sehr starke rein positive Effekte gefunden (siehe Diagramm 2 und 7). Es ergab sich:

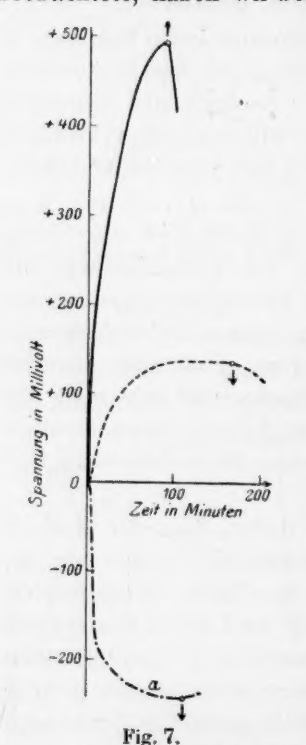


Fig. 7.

——— 1/1 norm. Thalliumnitrat
- - - - 1/1 norm. Cadmiumsulfat
—·—·— 1/1 norm. Kupfersulfat
in Wasser

Elektroden unbelichtet. ↑ Abbruch der Belichtung. Bei *a* Elektrode mitbelichtet.

Ein Negativeffekt.

Bei KOH stark (— 0·120 bis 0·130 Volt),
bei $NaOH$ etwas schwächer (— 0·073 Volt).

Ein Positiveffekt.

Bei $CdSO_4$ (+ 0·150 Volt),
bei $TlNO_3$ (+ 0·450 Volt im Mittel).

Tl_2SO_4 zeigt nur sehr geringe Effekte, die zwischen + 0·001 und — 0·002 Volt lagen, Ag_2SO_4 zuerst einen ganz schwach negativen, dann einen Positiveffekt von höchstens 0·014 Volt. Ähnlich verhält sich $AgNO_3$. Es ist unzweifelhaft bemerkenswert, dass gerade bei diesen notorisch lichtempfindlichen Salzen nur so geringe Effekte auftraten.

Dass die Silber- und auch die Thalliumsalzlösungen im Lichte aber sicherlich veränderte Eigenschaften besitzen, lässt sich übrigens durch den folgenden kleinen Versuch demonstrieren. In ein Quarzrohr *A* (siehe nachstehende Skizze Fig. 8), das mit der betreffenden Lösung gefüllt, und dessen oberer Teil durch schwarzes Papier vor der Strahlung geschützt ist, taucht ein kleines, einseitig zugeschmolzenes Glasrohr *B*, das dieselbe Lösung enthält und durch einen Wattestopfen bei *D* verschlossen ist. Wird nun der untere, nicht abgedeckte Teil des Rohres bestrahlt und gerührt, so schwärzt sich nach einiger Zeit die Watte bei *D* und nur an dieser Stelle, die Schwärzung

wird also nur durch bestrahlten Elektrolyt hervorgerufen. Am besten gelang der Versuch mit gesättigter Ag_2SO_4-Lösung, recht gut immerhin auch mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$. Bei Tl_2SO_4 war keine, bei $TlNO_3$ erst nach längerer Zeit (1 bis 2 Stunden) eine deutliche Braunfärbung zu beobachten. Offenbar ist in dem bestrahlten Volum ein Stoff entstanden, der zum Wattebausch diffundieren kann und dort eine Reaktion auslöst, deren die unbelichtete Lösung nicht fähig war. Wurde statt des Wattestopfens ein solcher aus Glaswolle oder Asbest verwendet, so blieb die Schwärzung stets aus.

Ultramikroskopische Verfolgung der Änderungen in den genannten Lösungen bei der Bestrahlung (mittels eines Spiegelkondensors von Reichert, Wien) lehrte, dass bei denselben kolloide Metall- oder Metalloxydteilchen auftraten. In Silbersulfatlösungen wuchsen die Teilchen so rasch, dass nach kurzer Zeit keine Brownsche Bewegung auftrat, und nach längerer Bestrahlung selbst Ausflockung einsetzte. Silbernitrat zeigte nach nicht zu langer Bestrahlung lebhaft bewegte Teilchen, Thalliumnitrat nach längerer ebensolche. Bei Thalliumsulfat waren keine Kolloidteilchen zu beobachten, ebensowenig z. B. bei Nickelsulfat usw. Die Schwärzung am Wattebausch und die Kolloidbildung gehen also parallel. Es liegt nahe, das unerwartete Verhalten der Silber- und Thalliumlösungen auf die beobachteten Dispersitätsänderungen zurückzuführen.

Fig. 8.

8. Umkehrbare Elektroden.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurden stets Platinelektroden benutzt, also unangreifbare, nicht umkehrbare, polarisierbare Elektroden. Bereits Athanasiu hat nun bemerkt, dass umkehrbare Elektroden keine B.-E. entstehen lassen; da dieser Forscher aber auch an „reinen“ Platinelektroden keinen Effekt finden konnte, sind seine kurzen Bemerkungen wenig gewichtig. Wir haben zunächst die folgenden reversiblen Metall | Metallionpotentiale auf B.-E. untersucht.

$Cu \mid CuSO_4$ aq $Ag \mid Ag_2SO_4$ aq
$Cd \mid CdSO_4$ aq $Tl \mid TlNO_3$ aq
$Zn \mid ZnSO_4$ aq $H_2 \mid H_2SO_4$ aq.

Zink wurde als reiner, abgeschmirgelter Zinkstab und amalgamiert verwendet.

In keinem der untersuchten Fälle war irgendeine Potentialänderung im Lichte festzustellen. Dieselben Salze, die an Platinelektroden zum

Teil ganz ausserordentliche starke Effekte zeigten, sind an Elektroden aus dem in ihnen enthaltenen Metall völlig inaktiv. Man darf also sagen, dass an reversiblen, unpolarisierbaren Elektroden kein B.-E. besteht oder, was dasselbe ist, dass die Übergänge des Gleichgewichts:

$$\text{Metall} \rightleftarrows \text{Metallion}$$

durch Bestrahlung nicht beeinflusst werden. Dies gilt wiederum auch dann, wenn die Metallsalzlösungen notorisch lichtempfindlich sind.

Fig. 9. Wasserstoffelektrode.

Von besonderem Interesse, schon im Hinblick auf die Baursche Theorie des B.-E., war das Verhalten der Wasserstoffelektrode. Staechelin beschreibt zwar Versuche an „Wasserstoff-“ bzw. „Sauerstoffelektroden“, man erkennt aber aus seinen Angaben, vor allen Dingen aus seinen Elektrodenpotentialen, dass es sich keineswegs um reversible Wasserstoffelektroden gehandelt haben kann.

Für unsere Versuche benutzten wir eine Wasserstoffelektrode der beigezeichneten Form (Fig. 9). Ein Platinblechzylinder B war mittels des Platinzuleitungsdrahtes (A) in das Glasglöckchen C eingeschmolzen und ragte über dessen unteres Ende etwa 1 cm hinaus. Der Zylinder war, um die Einstellung des Wasserstoffpotentials zu erleichtern, mit einigen Windungen dünnen, platinierten Platindrahtes (D) umwickelt. In der Glasglocke befand sich, durch den Elektrolyt abgesperrt, reiner Wasserstoff.

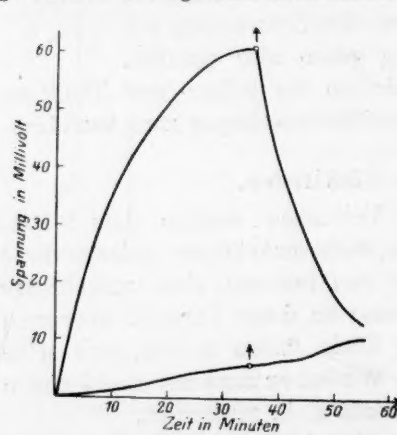


Fig. 10. Untere Kurve: Wasserstoffelektrode in $^1/_1$ norm. KCl aq., obere Kurve: blanke Elektrode in $^1/_1$ norm. KCl aq. ↑ Abbruch der Belichtung. Elektroden belichtet.

Bei Verwendung von Schwefelsäure ($^1/_1$ norm.) als Elektrolyt stellte sich das Wasserstoffpotential rasch auf den bekannten Wert ein, der Elektrolyt wurde dabei stark mit reinem Wasserstoff gerührt, der frei entweichen konnte und Eindringen von Luft verhinderte. Bestrahlung mit der Quarzlampe hatte keinerlei Potentialänderung zur Folge. Ebensowenig tratt ein B.-E. auf wenn Rhodamin B zugesetzt wurde.

Besonders lehrreich ist der folgende Versuch. In dasselbe mit

$^{1}/_{1}$ norm. *KCl* beschickte Thermostatengefäss wurden nebeneinander die eben beschriebene Wasserstoffelektrode und eine gewöhnliche blanke Platinelektrode eingesenkt und durch einen starken Wasserstoffstrom gerührt. Nachdem die Potentiale sich im Dunkeln eingestellt hatten, wurde bestrahlt und zwar wurden beide Elektroden belichtet. Das Potential der reversiblen Elektrode stieg langsam um sehr geringe Beträge, das der blanken Platinelektrode stieg um + 0·060 Volt, verhielt sich also wie die Staechelin-Elektroden. Nach Abstellung des Lichtes stieg das Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode langsam mit unveränderter Geschwindigkeit weiter, dasjenige der Platinelektrode ging dagegen wieder auf seinen Dunkelwert zurück. Die geringe Veränderung des Potentials unserer umkehrbaren Wasserstoffelektrode ging, wie besondere Versuche lehrten, auf Ungleichmässigkeit im Rühren zurück. War die Rührgeschwindigkeit konstant, so blieb auch das Elektrodenpotential unverändert, gleichgültig ob bestrahlt wurde oder nicht.

Auch die umkehrbare Wasserstoffelektrode gibt also keinen B.-E., unabhängig davon ob der Elektrolyt an einer blanken Platinelektrode einen positiven oder negativen Effekt zeigt. Das Wasserstoffpotential nimmt also keine Ausnahmestellung ein.

9. Besprechung der Ergebnisse.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen ergibt sich, dass die primäre Ursache des B.-E. in einer photochemischen Veränderung des Elektrolyten bestehen muss. Unter dem Einflusse der Strahlung müssen in demselben Stoffe entstehen, die eine gewisse Beständigkeit zeigen, so dass sie durch Diffusion freiwillig, rascher und vollständiger bei energischem Rühren an die Elektrode gelangen und potentialändernd wirken können. Durch Zerfall, Reaktion, oder auf irgendwelchem anderen Wege[1]), verschwinden diese Lichtprodukte nach kürzerer oder längerer Zeit wieder aus der Elektrolytlösung, ohne dass deren Zusammensetzung merklich verändert wird, der B.-E. erscheint daher als eine reversible Potentialänderung. Ob diese Umkehrbarkeit nur scheinbar ist, z. B. darauf beruht, dass überhaupt nur sehr geringe Mengen der Lichtprodukte entstehen, oder reell ist, indem dieselben sich im Dunkeln wieder rückverwandeln, mag vorläufig offen gelassen werden. Jedenfalls aber spielen Temperaturänderungen oder lichtempfindliche Schichten an den Elektroden, wie sie Athanasiu annahm, keine Rolle bei den von Baur und seinen Schülern, von Svensson und von uns untersuchten Erscheinungen.

[1]) Z. B. durch Entweichen im Falle gasförmiger Stoffe.

An den von uns benutzten Platinelektroden kann die Potentialänderung wohl nur dadurch entstehen, dass die Lichtprodukte als Oxydations- oder Reduktionsmittel wirken[1]). Es ist dabei zunächst bemerkenswert, dass derartige Lichtprodukte in allen Elektrolyten zu entstehen scheinen. Nicht das Auftreten, sondern eher das Fehlen eines B.-E. dürfte auf Komplikationen innerhalb der betreffenden Lösung schliessen lassen. So wurde bereits betont, dass geringe Verunreinigungen ihn vernichten können, zur Hydrolyse oder Kolloidbildung im Lichte neigende Salze einen wenig definierten oder keinen Effekt zeigen. Auch allzustarke Lichtempfindlichkeit im gewöhnlichen Sinne bewirkt eher Ausbleiben des Effektes. Derartige Stoffe werden bei der Bestrahlung so rasch und vielfach irreversibel verändert, dass ein etwa vorhandener B.-E. überdeckt oder seine Entwicklung unterbunden wird. Das bestrahlte energiereiche Ion kann dabei z. B. durch Reaktion oder Kolloidbildung, durch hydrolytische Ausfällung zu rasch aus der Lösung verschwinden, unvermeidliche Spuren organischer Verunreinigungen können hierbei fördernd wirken. Auch Adsorption der bestrahlten Ionen durch etwa anwesende oder einmal gebildete Kolloide kann hier eine Rolle spielen.

Abgesehen hiervon können natürlich in speziellen Elektrolyten störende Lichtreaktionen besonderer Art auftreten. So ist vielleicht bei Nitraten mit einer Photolyse des Nitrations, bei Thallosalzen mit der Bildung von Thallisalz zu rechnen. Beide Möglichkeiten sind vielleicht bei Thalliumnitrat, das so auffallend hohen Effekt gibt, zu beachten. Jedenfalls wird man die Untersuchung vorerst auf möglichst reine, auch bei Bestrahlung nicht merklich grobchemisch veränderliche Stoffe zu beschränken haben.

Bei derartigen Elektrolyten nun fällt vor allem die Regellosigkeit auf, mit der der B.-E. nach Grösse und Richtung von Elektrolyt zu Elektrolyt wechselt. Säuren und Basen, aber öfters auch verschiedene Salze ein und derselben Säure zeigen völlig verschiedenen Effekt. Staechelin hat die Vermutung ausgesprochen, dass der B.-E. durch ein Streben nach mittleren Potentialen charakterisiert sein dürfte. In Elektrolyten, die der Platinelektrode stark positive Dunkelpotentiale erteilen, sollten Negativeffekte, in solchen die negative Dunkelpotentiale begünstigen, Positiveffekte die Regel sein. Wie der Vergleich von

[1]) Inzwischen darf nicht übersehen werden, dass in anderen Fällen, z. B. bei den Versuchen von Scholl an Jodsilberplatten, der B.-E. anderer Art sein, z. B. auf der Ausbildung von Diffusionspotentialen im Lichte beruhen kann, vgl. Ann. d. Physik [4] **16**, 193, 417 (1905).

Schwefelsäure und Salzsäure mit den Alkalilaugen lehrt, ist aber das Gegenteil der Fall. Diese Beobachtungen drängen zu dem Schlusse, dass der B.-E. in ausgesprochener Weise von der Natur der anwesenden Ionen abhängt.

Welche Ioneneigenschaften für den B.-E. massgebend sind, in welcher Weise Wertigkeit, elektrochemischer Charakter, vor allen Dingen aber die Deformierbarkeit der Ionen und ihr deformierender Einfluss auf Lösungsgenossen und Medium auf ihn einwirken, kann aber erst dann beurteilt werden, wenn eine eindeutige und vergleichbare Massgrösse des Effektes gewonnen ist. Wahrscheinlich wird gerade die Deformierbarkeit der Ionen hier von ausschlaggebender Bedeutung sein. Goldmann hat nun bereits gezeigt, dass der B.-E. vor allem charakteristisch vom Dunkelpotential abhängt und bei den von ihm studierten Stoffen durch eine lichtelektrische Charakteristik und bestimmte Nullpotentiale beschrieben werden kann. Vergleichbare Daten für verschiedene Elektrolyten werden also nur dann zu erhalten sein, wenn an polarisierten, durch stetige Kompensation auch im Lichte auf konstantem Potential erhaltenen Elektroden gemessen werden wird. Derartige Messungen bilden daher unseres Erachtens die nächste Aufgabe der Forschung[1]).

Was endlich die Rolle der Elektrode beim Zustandekommen des B.-E. betrifft, so mag zunächst daran erinnert werden, dass auch an Phasengrenzen, d. h. wenn überhaupt keine Metallelektrode beteiligt ist, B.-E. auftreten, wie z. B. die ausgezeichneten Untersuchungen von H. Scholl[2]) an Jodsilberplatten dargetan haben. Auch dort musste die Bildung eines unbeständigen Stoffes im Lichte angenommen werden.

Andererseits haben wir zeigen können, dass an umkehrbaren und — wenigstens für nicht zu hohe Stromstärken — unpolarisierbaren Elektroden Metall | Metallion kein B.-E. festzustellen ist. Der grössere Energiegehalt, den die Metallionen im Lichte etwa erhalten, bewirkt keine Potentialänderung, die Konzentration und Aktivität der Ionen ändert sich nicht, der Übergang Metall ⇄ Metallion wird vom Lichte nicht beeinflusst.

Man darf sonach behaupten, dass der B.-E. lediglich an polarisierbaren Elektroden und an solchen Phasengrenzen auftritt, an denen sich starke Polarisation entwickeln kann. Dieser Einfluss der Polarisierbarkeit der Elektroden auf den B.-E. lässt sich an zahlreichen Beobachtungen der Literatur erkennen. Während z. B. auf Platin

[1]) Mit der Ausführung derartiger Messungen sind wir zur Zeit beschäftigt.

[2]) Loc. cit.

niedergeschlagenes Halogensilber bekanntlich starken B.-E. zeigt[1], erweisen sich Silberplatten, die mit einer dünnen Schicht Halogensilber bekleidet sind, als sehr wenig empfindlich. Die besten Chlorsilberelektroden, die man nach dem bekannten, von Noyes und Ellis[2]) geprüften Verfahren darstellen kann, verdanken ihre Konstanz und Verlässlichkeit auch im Lichte dem Umstande, dass bei ihnen das Halogensilber in inniger Berührung mit feinzerteiltem Silber steht[3]). Von B.-E. ist nun keine Rede mehr. Fünfstündiges Bestrahlen mit direktem Lichte eines Kohlebogens (6 Amp.) ändern das Potential höchstens um $^1/_{10}$ Millivolt. Hierher gehört auch die bekannte Erfahrung, dass die Verfärbung von Merkurosalzen im Lichte keinen merklichen Einfluss auf das Potential von Merkurosulfat- oder Kalomelelektroden ausübt.

Auch das Verhalten platinierter Platinelektroden ist in dieser Weise zu deuten. Durch das Platinieren wird die Polarisierbarkeit der Elektrode vermindert, demgemäss sinkt der B.-E. stark ab. Wird eine solche Elektrode in Berührung mit Wasserstoff gehalten und vollends (für geringe Stromentnahmen) unpolarisierbar gemacht, so ist jeder Effekt verschwunden. Da die Sauerstoffelektrode viel stärker polarisierbar ist als die Wasserstoffelektrode, wird man an ihr, unter sonst gleichen Umständen, stärkere Effekte erwarten können als an letzteren.

Wenn die Baursche Theorie an dem Ausbleiben des Effektes an umkehrbaren Metallelektroden eine Stütze finden könnte, so spricht andererseits der Umstand, dass die Wasserstoffelektrode keinerlei Ausnahmestellung einnimmt, doch stark gegen Baurs Auffassung. Auch manche andere unserer eignen und auch der Svenssonschen Beobachtungen sind schwierig mit Baurs geistvoller Theorie zu vereinigen. Die Aufstellung eines theoretischen Bildes des B.-E. muss durch neue experimentelle Arbeiten vorbereitet werden. Mit Untersuchungen dieser Art, speziell in den angedeuteten Richtungen, sind wir zur Zeit beschäftigt.

Zusammenfassung.

1. Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnis des B.-E. wird kritisch beleuchtet.

2. Es wird experimentell gezeigt, dass der B.-E. in Farbstofflösungen nicht auf eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration zurückgeführt werden kann.

---

[1]) Becquerels Elektroden dieser Art waren besonders stark polarisierbar und empfindlich, weil sie in verdünnter H_2SO_4 standen.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2523 ff. (1917).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2523 ff. (1917).

3. Die Versuche von T. Svensson lassen sich im allgemeinen gut reproduzieren.

4. Es wird auf verschiedenen Wegen gezeigt, dass der B.-E. in einfachen Elektrolytlösungen an Platinelektroden primär auf einer photochemischen, nachwirkenden Veränderung des Elektrolyten beruht. Die Behauptungen von G. Athanasiu erweisen sich als unhaltbar.

5. Es wurde eine Reihe neuer einfacher Elektrolyte untersucht und gezeigt, dass sowohl positive wie negative Effekte auftreten, der B.-E. scheint in ausgesprochener Weise von der Natur der Ionen abhängig zu sein.

6. Stark lichtempfindliche Stoffe im gewöhnlichen Sinne zeigen vielfach keinen deutlichen Effekt, die Gründe hierfür werden experimentell und theoretisch untersucht.

7. Verunreinigungen können den Effekt ausserordentlich stark beeinflussen, bei Gemischen braucht der Effekt durchaus nicht additiv zu sein.

8. An umkehrbaren Elektroden Metall | Metallion fehlt der B.-E., auch die Wasserstoffelektrode zeigt ihn nicht.

9. Es wird gezeigt, dass der B.-E. nur an polarisierbaren Elektroden oder Phasengrenzen besteht.

10. Es werden einige Richtlinien für die weitere Erforschung des Effektes entwickelt.

Groningen, Anorg. physik.-chem. Lab. der Rijksuniversiteit.

Der tangentielle Druck in Grenzschichten von Flüssigkeiten.

Von

H. Hulshof.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 5. 27.)

Der Abschnitt der Molekularkräfte, wozu früher so viele Physiker sich angezogen fühlten, ist jetzt ein Abschnitt, dem die Physiker geringe Aufmerksamkeit zuwenden. Dies befremdet, da in mit der Physik verwandten Fächern, wie der Biologie und der Kolloidchemie, die Notwendigkeit des Studiums der Eigenschaften der Grenzschichten stets mehr hervortritt. Es erscheint mir deshalb erwünscht in dieser Zeitschrift die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeit zu lenken aus einem einzigen Prinzip die Oberflächenspannung, die Ausbreitung einer Flüssigkeit über eine feste Wand, die Osmose und das Wesen des osmotischen Druckes und die Saftsteigung in Pflanzen und Bäumen zu erklären.

Dazu empfiehlt es sich unseren Betrachtungen eine kurze Besprechung der Zustandsgleichung van der Waals', $\left(p + \frac{a}{\nu^2}\right)(\nu - b) = MRT$ voranzuschicken. In dieser Gleichung, die sowohl für Flüssigkeiten wie für Gase in homogener Phase gilt, gehen Druck (p) und Molekulardruck $\left(\frac{a}{\nu^2}\right)$ miteinander, obgleich ihre Art und ihr Ursprung ganz verschieden sind. Äussere Kräfte wie die Schwerkraft haben Einfluss auf den Druck; die Molekularattraktion beeinflusst den Molekulardruck. Die Summe vom Druck und Molekulardruck, $\frac{MRT}{\nu - b}$, nennt man den kinetischen Druck; er wird von der Temperatur und Dichtigkeit bestimmt und hat also in einem Punkte in allen Richtungen denselben Wert, nicht nur in der homogenen Phase, sondern auch in Grenzschichten. In diesen Schichten wird in einem Punkte der Molekulardruck als direkte Folge der Attraktion der Teilchen in verschiedenen Richtungen einen verschiedenen Wert haben. Das nämliche gilt also in diesen Schichten für dasjenige was wir als

äusseren Druck rechnen müssen. Bezeichnen wir den Druck und Molekulardruck in der Richtung normal auf die Schichten durch den Index $_1$ und in tangentieller Richtung (parallel mit den Schichten) durch den Index $_2$, so gilt in einem Punkte einer derartigen Schicht

$$p_1 + M_1 = p_2 + M_2 = \frac{MRT}{\nu - b} = p + \frac{a}{\nu^2},$$

worin p und $\frac{a}{\nu^2}$ den Druck und Molekulardruck vorstellen, wie diese zur homogenen Phase der in dem Punkte vorhandenen Dichtigkeit $\varrho = \frac{1}{\nu}$ gehören.

Wir definieren den Molekulardruck pro Flächenelement *do* als die Kraft, womit aller Stoff an der einen Seite der ebenen Fläche, worin *do* gelegen ist, die stoffliche Säule, welche *do* als Grundfläche hat und an der anderen Seite dieser Fläche gelegen ist und senkrecht hierauf ruht, in der Richtung senkrecht auf diese Fläche anzieht. Statt vom „Molekulardruck“ zu sprechen würde man vielleicht besser den Namen „Attraktion“ gebrauchen können, aber wir wollen den historischen Namen behalten. In homogenen Phasen liefert diese Definition des Molekulardrucks vollkommen den gleichen Wert als die Definition, welche denselben an den Grenzen berechnet.

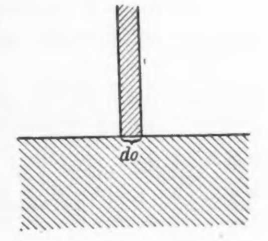


Fig. 1.

Oberflächenspannung. Man denke in einem abgeschlossenen Raum, bei einer konstant zu erhaltenden Temperatur, eine Flüssigkeit und ihren gesättigten Dampf. Die Oberfläche dieser Flüssigkeit wird um die Einheit vermehrt, z. B. indem man eine Haut dieser Flüssigkeit ausreckt. In der Übergangsschicht mit kontinuierlicher Veränderung der Dichte kommen alle spezifischen Volumina zwischen ν_1 (Flüssigkeitsphase) und ν_2 (gesättigtem Dampf) vor. Die Teilchen aus der neu gebildeten Übergangsschicht darf man sich sowohl aus der Flüssigkeitsphase als aus der Dampfphase herrührend denken. Wir können uns denken, dass von den Teilchen, welche die Schicht mit der Dichte $\varrho = \frac{1}{\nu}$ bilden werden, die Fraktion x von der Flüssigkeitsphase und die Fraktion $1 - x$ von der Dampfphase herrührt. Dann muss gelten, weil das Gesamtvolumen der Flüssigkeit, der Übergangs-

schicht und des Dampfes nicht verändert und da Anfangs- und Endzustand vollkommen bestimmt sind, dass

$$\varkappa \nu_1 + (1 - \varkappa)\nu_2 = \nu \quad \text{oder} \quad \varkappa = \frac{\nu_2 - \nu}{\nu_2 - \nu_1} \quad \text{und} \quad 1 - \varkappa = \frac{\nu - \nu_1}{\nu_2 - \nu_1}.$$

Nennen wir die Energie in dieser Schicht ε, in der Flüssigkeits- und Dampfphase ε_1 und ε_2, so können wir die Vermehrung der Gesamtquantität der Energie im abgeschlossenen Raum E bei Vergrösserung der Oberfläche s der Haut um die Einheit, also $\left(\frac{dE}{ds}\right)_{\nu T}$ in eine Formel bringen, nämlich

$$\left(\frac{dE}{ds}\right)_{\nu T} = \int\left\{(\varepsilon - \varepsilon_1)\frac{\nu_2 - \nu}{\nu_2 - \nu_1} + (\varepsilon - \varepsilon_2)\frac{\nu - \nu_1}{\nu_2 - \nu_1}\right\}\varrho\, dh.$$

Wenn wir bedenken, dass $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \lambda$ die innere Verdunstungswärme ist, können wir dafür schreiben

$$\left(\frac{dE}{ds}\right)_{\nu T} = \int\left\{\varepsilon - \varepsilon_1 - \frac{\lambda}{\nu_2 - \nu_1}(\nu - \nu_1)\right\}\varrho\, dh. \tag{1}$$

Hierin stellt $\int(\varepsilon - \varepsilon_1)\varrho\, dh$ die Energievermehrung dar, falls alle Teilchen der gebildeten Übergangsschicht aus der Flüssigkeitsphase gekommen sind. $\int\frac{\nu - \nu_1}{\nu_2 - \nu_1}\varrho\, dh$ gibt die wirklich aus der Dampfphase in die Übergangsschicht kommende Quantität und welche wir uns, in der Annahme, dass alle Teilchen aus der Flüssigkeitsphase kommen, aus dem homogenen Dampf in die homogene Flüssigkeit hinübergeführt denken müssen.

Für die Vermehrung der Entropie bekommen wir auf dieselbe Weise, indem wir bedenken, dass $T(\eta_2 - \eta_1) = z$, die Verdunstungswärme ist

$$\left(\frac{dQ}{ds}\right)_{\nu T} = \int\left\{T(\eta - \eta_1) - \frac{z}{\nu_2 - \nu_1}(\nu - \nu_1)\right\}\varrho\, dh. \tag{2}$$

Wenn wir nun annehmen, dass in der Übergangsschicht in der Richtung jener Schicht ein anderer Druck p_2 herrscht als der konstante Druck p_1 des gesättigten Dampfes senkrecht zu jener Schicht, so ist es deutlich, dass wir beim Ausrecken der Haut in der Umgebung, deren Druck p_1 ist, durch diesen Druck p_2 gestützt werden. Für den Ausdruck $\left(\frac{dQ}{ds}\right)_{\nu T}$ werden wir auch schreiben können

$$\left.\begin{array}{l}\int\left[\{\varepsilon+p_2\nu-(\varepsilon_1+p_1\nu_1)\}\dfrac{\nu_2-\nu}{\nu_2-\nu_1}\right.\\ \qquad\left.+\{\varepsilon+p_2\nu-(\varepsilon_2+p_1\nu_2)\}\dfrac{\nu-\nu_1}{\nu_2-\nu_1}\right]\varrho\,dh\\ \qquad=\int\left\{\varepsilon+p_2\nu-\varepsilon_1-p_1\nu-\dfrac{\lambda}{\nu_2-\nu_1}(\nu-\nu_1)\right\}\varrho\,dh.\end{array}\right\}\quad(3)$$

Ist doch die Hinüberführung der Molekularquantität aus der Flüssigkeitsphase in die Übergangsschicht mit einer Energievermehrung $\varepsilon-\varepsilon_1$ verbunden. Die Flüssigkeitsphase leistet auf das austretende Gramm/Molekül eine Arbeit $p_1\nu_1$, während dieses Gramm/Molekül in der Übergangsschicht die Ausreckung mit einer Arbeit $p_2\nu$ unterstützt (dieser Druck p_2 kann natürlich auch negativen Wert haben). Von der Quantität $\varrho\,dh$ wird die Fraktion $\frac{\nu_2-\nu}{\nu_2-\nu_1}$ aus der Flüssigkeitsphase herrühren. Für die Quantität $\frac{\nu-\nu_1}{\nu_2-\nu_1}\varrho\,dh$, welche aus der Dampfphase kommt, gilt m. m. dasselbe. Es ist deutlich, dass wir diese Energievermehrung (3) durch Wärmezufuhr geben können und geben müssen, wenn wir die Temperatur konstant halten, denn die Wärmebewegung der Teilchen wird bei der Ausreckung der Haut jene Teilchen die für dieselben bestimmten Plätze einnehmen lassen und sie werden in der Richtung der Ausreckung mit einer Druckkraft $p_2\,dh$ Arbeit leisten. Aber es leuchtet zugleich ein, dass, wenn $\int p_2\,dh$ kleiner als $\int p_1\,dh$ ist, also wenn, wie dies in der Übergangsschicht Flüssigkeit—Dampf der Fall ist, eine Spannung in der Oberfläche herrscht, Zufuhr blosser Wärme allein nicht imstande ist die ganze Energievermehrung zu schaffen, welche bei der Ausreckung gegeben wird. Von aussen muss überdies eine Arbeit $\int(p_1-p_2)\,dh=\sigma$ geleistet werden, welche der Haut zugute kommt, also dass (1) — (3) $=\int(p_1-p_2)\,dh=\sigma$ ist.

Setzen wir somit (2) und (3) einander gleich, so bekommen wir

$$\int\left\{T(\eta-\eta_1)-\frac{\varkappa}{\nu_2-\nu_1}(\nu-\nu_1)\right\}\varrho\,dh$$

$$=\int\left\{\varepsilon+p_2\nu-\varepsilon_1-p_1\nu-\frac{\lambda}{\nu_2-\nu_1}(\nu-\nu_1)\right\}\varrho\,dh$$

oder

$$\int\{\varepsilon-T\eta+p_1\nu-(\varepsilon_1-T\eta_1+p_1\nu_1)\}\,\varrho\,dh=\int(p_1-p_2)\,dh.\quad(4)$$

Erwägend, dass die Variation nach ϱ von $\int\{\varepsilon-T\eta-(\varepsilon_1-T\eta_1+p_1\nu_1)\}\,\varrho\,dh$ bei konstanter Temperatur gleich Null ist, oder bequemer

mit Rücksicht auf die allgemeine thermodynamische Theorie, können wir schliessen, dass

$$\frac{d}{dT}\int\{\varepsilon - T\eta + p_1 v - (\varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1 v_1)\}\varrho\, dh$$

$$= -\int\left\{\eta - \eta_1 - \frac{\varkappa}{T(v_2 - v_1)}(v - v_1)\right\}\varrho\, dh = \frac{d\int(p_1 - p_2)dh}{dT} = \frac{d\sigma}{dT}$$

und dass

$$\int\left\{T(\eta - \eta_1) - \frac{\varkappa}{v_2 - v_1}(v - v_1)\right\}\varrho\, dh = -T\frac{d\sigma}{dT} = \left(\frac{dQ}{ds}\right)_{vT},$$

woraus mit Rücksicht auf (4)

$$\int\left\{\varepsilon - \varepsilon_1 - \frac{\lambda}{v_2 - v_1}(v - v_1)\right\}\varrho\, dh = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT} = \left(\frac{dE}{ds}\right)_{vT}.$$

Das erste Glied der Gleichung (4) gibt uns die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit nach der thermodynamischen Theorie, das zweite Glied gibt dasselbe nach der Theorie der Oberflächenspannung. Es ergibt sich also, dass die beiden Ansichten, über die man sich ehemals stritt, nicht unvereinbar sind, und dass im Gegenteil die eine aus der anderen folgt. Wenn wir, gemäss unserer Definition $p_1 - p_2 = M_2 - M_1$ berechnen, finden wir für jede Schicht denselben Wert, welchen die thermodynamische Theorie von van der Waals dafür gibt[1]. Wenn der von van der Waals benützte Wert der freien Energie nicht ganz richtig ist, muss vielleicht in unsere Definition des Molekulardruckes einige Änderung angebracht werden. Dennoch sind unsere Betrachtungen, was den Kern betrifft (in Grenzschichten hat die Attraktion und auch der Druck in verschiedenen Richtungen einen verschiedenen Wert), vom völlig richtigen Berechnen der freien Energie, des kinetischen Druckes und der Attraktion unabhängig; wir verharren bei der Forderung, dass die Definitionen mit einer ganz richtigen thermodynamischen Theorie übereinstimmen, was gewiss möglich ist.

Das thermodynamische Potential. Nicht nur sind beide Integrale unserer Gleichung (4) einander gleich, sondern aus der Ableitung geht hervor, dass auch die entsprechenden Elemente einander gleich sind und also in jedem Punkte der Übergangsschicht gilt, dass

$$\{\varepsilon - T\eta + p_1 v - (\varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1 v_1)\}\varrho = p_1 - p_2 \text{ und weil also } \varrho = \frac{1}{v}$$

$$\varepsilon - T\eta + p_2 v = \varepsilon_1 - T\eta + p_1 v_1 = M\mu.$$

[1] H. Hulshof, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, Januar 1900; Ann. d. Physik 4, 4, 165 (1901).

Die thermodynamische Theorie nimmt an, dass für das Gleichgewicht notwendig ist, dass bei konstanter Temperatur die gesamte freie Energie des Stoffes, $\int(\varepsilon - T\eta - M\mu)\varrho dh$, im Gefäss ein Minimum ist. Wenn dieser Forderung Genüge geleistet ist, hat $(\varepsilon - T\eta - M\mu)\varrho$ genau den Wert des eingeführten tangentiellen Druckes mit entgegengesetztem Zeichen, $-p_2$; $(\varepsilon - T\eta - M\mu)\varrho = -p_2$ und also $\varepsilon - T\eta + p_2 v = M\mu$ [1]). Diese Beziehung gilt allgemein, nicht nur in der Übergangsschicht Flüssigkeit—Dampf, sondern auch in den Grenzschichten der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes an der Wand des Gefässes. Falls wir diese Schichten auch unseren Betrachtungen unterziehen, können wir die Bedingungen zu dem Gleichgewicht folgenderweise angeben: 1. Die Temperatur muss überall dieselbe sein. 2. Der Druck p_1 in der Richtung normal zu den Grenzschichten muss überall derselbe sein und denselben Wert wie der Druck in den homogenen Phasen haben, worin dieser Druck natürlich in allen Richtungen den gleichen Wert hat. 3. Das thermodynamische Potential, $\varepsilon - T\eta + p_2 v$, worin p_2 der tangentielle Druck in den Grenzschichten ist, muss überall im Gefäss denselben Wert haben, nämlich den Wert, den dieses Potential in den homogenen Phasen hat, wo $p_2 = p_1$.

Flüssigkeit in Berührung mit einer festen Wand.

Wenn man eine Flüssigkeit mit einer festen Wand in Berührung gebracht hat, werden die Wand und die Flüssigkeit sich anziehen. Die anziehende Wirkung der Wand wird den Molekulardruck der Flüssigkeit und nicht den äusseren Druck beeinflussen, denn die Flüssigkeit übt senkrecht auf die Wand einen Druck aus, der, von äusseren Kräften abgesehen, genau dem in der homogenen Flüssigkeit herrschenden Druck gleich ist. Zu der Grenzschicht wird jener Teil der Flüssigkeit nahe der Wand gerechnet, wo der normale Molekulardruck M_1 oder der tangentielle Molekulardruck M_2 anders als in der homogenen Phase ist.

Vergleicht man die Kraft, womit ein kugelförmiges, an der Wand gelegenes Flüssigkeitsteilchen von der Wand angezogen wird, mit der Kraft womit dasselbe Teilchen in der Richtung der Wand angezogen wird von dem Stoff (teilweise Flüssigkeit, teilweise Wand), der an der anderen Seite der ebenen Fläche gelegen ist, die das kugelförmige Teilchen berührend normal auf der Wand steht, wo das Teilchen

---

[1]) H. Hulshof, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, April 1914; Ann. d. Physik 4, 67, 278 (1922).

gelegen ist, so zeigt es sich, dass wir zwei Fälle unterscheiden müssen, nämlich dass die Attraktion der Flüssigkeit auf die Flüssigkeit selbst in übrigens gleichen Umständen entweder grösser oder kleiner als die Attraktion auf die Flüssigkeit des Stoffes ist, woraus die feste Wand besteht. Im letzteren Fall ist der Molekulardruck in der äussersten Schicht der Grenzschicht an der Wand in der Richtung normal auf die Wand M_{1G} grösser als der Molekulardruck in der Richtung der Wand M_{2G}. Nehmen wir wieder an, dass die Summe des Drucks und des Molekulardruckes bloss von der Dichte und der Temperatur abhängig ist, also in irgendwelchem Punkt in allen Richtungen denselben Wert hat, so dass also $p_1 + M_{1G} = p_{2G} + M_{2G}$, so können wir auch sagen, dass der Druck p_{2G} grösser als p_1 ist. In den verschiedenen Schichten, aus denen die Grenzschicht der Flüssigkeit an der festen Wand besteht, bekommen wir also, dass der Druck normal auf diese Schichten p_1 überall derselbe ist, und dass der tangentielle

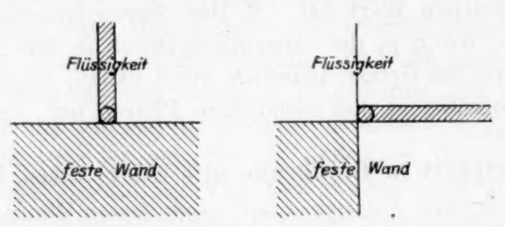


Fig. 2.

Druck p_2 in der Richtung dieser Schichten zunimmt von dem Wert $p_2 = p_1$ in der an der homogenen Phase grenzenden Schicht bis zu einem Maximalwert p_{2G} in der äussersten Schicht an der Wand. Dieser Maximalwert wird sehr verschieden sein können; oft ist er gross; er kann Hunderte Atmosphären betragen. wenn zum Beispiel p_1 eine Atmosphäre ist. Obgleich dieser Maximalwert sehr gross sein kann, wird dennoch der Gesamtgrenzdruck $\int(p_2 - p_1)dh$, genommen über eine Fläche mit einer Dimension der Längeeinheit in der Richtung der Schicht und mit einer Höhe, der Dicke der Grenzschicht gleich, wegen der geringen Dicke der Grenzschicht nur einen Wert wie die Oberflächenspannung an der freien Flüssigkeitsoberfläche haben, mit welcher er auch die Dimension gemein hat. Nun können sich wieder zwei Fälle ergeben: dieser Gesamtgrenzdruck kann grösser und kann auch kleiner als die Oberflächenspannung sein. Im ersten Fall wird die Flüssigkeit sich über die feste Wand verbreiten (völlige Benetzung); im zweiten Fall wird ein Tropfen derselben eine solche

Form annehmen, dass in einem Meridiandurchschnitt am Rande die Richtung des Gesamtgrenzdruckes einen stumpfen Winkel mit der Richtung der Oberflächenspannung machen wird. Die Komponente der Oberflächenspannung in der Richtung der Wand erhält dann den Gesamtgrenzdruck im Gleichgewicht (teilweise Benetzung).

In dem Falle wo $\int M_1 dh$ kleiner als $\int M_2 dh$ ist, wird also $\int p_2 dh$ kleiner als $\int p_1 dh$ sein und bekommen wir in der Grenzschicht an der Wand eine Grenzschichtenspannung $\int (p_1 - p_2) dh$. Im Meridiandurchschnitt des Tropfens wird am Rande die Richtung dieser Spannung einen stumpfen Winkel mit der Richtung der Oberflächenspannung machen. Die Komponente der letzten Spannung in der Richtung der Wand wird die Spannung in der Grenzschicht an der Wand im Gleichgewicht erhalten (Nichtbenetzung).

Wir haben bei diesen Betrachtungen vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit sich in der Umgebung ihres gesättigten Dampfes befinde, in welchem Fall an der Wand auch Veränderung der Dichte des Dampfes erfolgen wird und in dem Dampf in der unmittelbaren Nähe der Wand der Druck in der Richtung normal auf die Wand anders als in der Richtung der Wand sein wird. Den Einfluss dieses Dampfes haben wir aber gering angeschlagen und ausser Rechnung gelassen.

In dieser Abhandlung wurde den Änderungen des Grenzschichtendruckes als Folge der Änderungen der Dichtigkeit weiter keine Rechnung getragen. Man hat verfahren, als ob in den behandelten Fällen (Flüssigkeit an einer festen Wand) der Grenzschichtendruck $\int (p_2 - p_1) dh$ nur eine Funktion der Temperatur wäre, so dass auch bei konstanter Temperatur eine Änderung von p_1 dieselbe Änderung von p_2 mit sich bringt.

Wesen des osmotischen Druckes und der Osmose [1]).

Man denke sich in einem geschlossenen Gefäss eine sehr verdünnte Zuckerlösung in Wasser, mit dem gesättigten Dampf der Lösung in Berührung. In der Dampfphase kommt der aufgelöste Stoff praktisch nicht vor; die Konzentration $\varkappa$ wird also in der Übergangsschicht von $\varkappa$ in der homogenen Lösung bis Null abnehmen. Von nicht flüchtigen Stoffen, die in Wasser bequem auflösen, üben die Moleküle mit den Wassermolekülen eine grosse gegenseitige Anziehungskraft aus. Diese grosse Attraktion ist bei genügend niedriger Temperatur die Ursache vom Abnehmen der Konzentration in der Über-

---

[1]) H. Hulshof, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, März 1920.

gangsschicht bis nahezu Null. Auch in der Grenzschicht an der festen Wand wird die Konzentration der Lösung sich ändern; die Anziehung, welche die feste Wand auf in der Nähe sich befindende Wassermoleküle ausübt, ist für viele festen Wände sicher grösser als die Attraktion auf Zucker; ausserdem ist die Attraktion der Lösung auf Zucker ausserordentlich gross. Dass diese Veränderung der Konzentration so gross sein kann, dass in der an der festen Wand unmittelbar grenzenden Schicht praktisch keine Zuckermoleküle vorkommen, geht hieraus hervor, dass wir aus dem Stoff, woraus einige Wände bestehen, eine semipermeable Wand machen können, die, wenn wir die Zuckerlösung hindurchpressen wollen, nur reines Wasser hindurchgehen lässt. Dies gilt auch für eine andere feste Wand nämlich für eine Wand aus Eis mit unserer Zuckerlösung in Berührung. Lässt man die Eisquantität langsam zunehmen, so friert reines Wasser aus und keine Zuckerlösung, so dass also hier in der das Eis umgebenden Schicht der aufgelöste Stoff augenscheinlich fehlt. Wir wollen in den nächstfolgenden Betrachtungen annehmen, dass in unserem Fall in der Tat die Konzentration des Zuckers in der unmittelbar an der Wand grenzenden Wasserschicht Null ist, so dass unsere Zuckerlösung durch das reine Lösungsmittel im flüssigen und im dampfförmigen Zustand umgeben ist.

Wenn man jetzt, während die Temperatur dieselbe bleibt, die Konzentration der Zuckerlösung um einen sehr kleinen Betrag Δx zunehmen lässt, so tritt überall (in der homogenen Lösung, in der Schicht reinen Wassers an der Wand und in dem Dampf) Veränderung auf. Die Grösse, die wir das thermodynamische Potential oder kurz das Potential des Lösungsmittels genannt haben und die überall für dieses Lösungsmittel denselben Wert hat, wird nach der Konzentrationsvermehrung einen anderen Wert haben, aber in dem neuen Zustand wird doch überall in dem Gefäss für das Lösungsmittel dieser neue Wert derselbe sein. Man kann für den Fall, dass die Lösung sehr verdünnt ist, beweisen (siehe unten), dass für das Lösungsmittel in der homogenen Lösung die Veränderung des Potentials $-M_1 R_1 T \Delta x$ angesetzt werden darf, falls man den Druck der Lösung konstant erhält. M_1 ist hier das Molekulargewicht des Wassers. $M_1 R_1 = M_2 R_2 = MR$.

Denken wir uns nun zwei offene Gefässe, beide mit einer sehr verdünnten Zuckerlösung in Wasser völlig gleicher Konzentration gefüllt und gegenseitig verbunden durch eine Röhre mit einer solchen Verengung, dass im verengten Teil keine Zuckermoleküle vorkommen

können, weil sie dazu nicht bis in genügende Entternung der Wand nahen, so wird in beiden Gefässen, in der Röhre und in der Verengung der Druck p_{2G} in der Richtung der Wand in der äussersten Grenzschicht an der Wand, wo nur reines Wasser sich befindet, überall gleich gross sein. Röhre und Verengung sind aus demselben Stoff, der die Wand bildet.

In der Verengung, welche zur Erleichterung verschiedener Andeutungen zylinderförmig gedacht wird, wird also in der Richtung der Achse der Druck p_{2G} sein. Welcher in dieser Verengung der Druck normal auf die Achse sein wird, tut hier nichts zur Sache und können wir vorläufig ausser acht lassen. Von der Wirkung der Schwerkraft wird abgesehen. Man solle achtgeben, dass der Diameter dieser Verengung, welche ich Porion nennen will, viel kleiner ist als das Doppelte der Dicke der freien Grenzschicht an der Wand des Gefässes. Was wird nun geschehen, wenn man im linken Gefäss die Konzentration des Zuckers um einen Betrag $\Delta\varkappa$ erhöht? Dann wird überall im linken Gefäss das Potential des Lösungsmittels einer Veränderung $-M_1 R_1 T\Delta\varkappa$ unterzogen werden, also um den Betrag $M_1 R_1 T\Delta\varkappa$ vermindert werden, während der Druck, der in der homogenen Lösung und in der Grenzschicht senkrecht auf diese Schicht p_1 war, konstant bleibt. Man kann beweisen, dass in der äussersten zuckerfreien Wasserschicht an der Wand, wo das Potential $\varepsilon - T\eta + p_{2G}^{\;v}$ um denselben Betrag vermindern muss, diese Veränderung des Potentials bei konstanter Temperatur bloss in einer Änderung des Druckes in der Richtung p_{2G} bestehen kann; sie muss $v\Delta p_{2G}$ sein, worin v das Volumen von M_1 Gramm Wasser des Zustandes ist, worin dieses Wasser an der Wand verkehrt, weil $\Delta\varepsilon - T\Delta\eta + p_{2G}\Delta v = 0$. Da $v\Delta p_{2G} = -M_1 R_1 T\Delta\varkappa$, bekommen wir also im linken Gefäss in der äussersten Wasserschicht an der Wand in der Richtung jener Wand eine Druckverminderung $\frac{M_1 R_1 T}{v}\Delta\varkappa$. Dieselbe Druckverminderung bekommen wir an der linken Seite der zylinderförmigen Verengung in der Richtung der Achse. Obgleich also in der homogenen Phase im linken Gefäss und im rechten Gefäss der Druck völlig derselbe ist, nämlich p_1, bekommen wir in der Verengung ein Druckgefälle in der Richtung der Achse, welches Druckgefälle einen Strom reines Wasser von rechts nach links durch die Verengung treiben wird, wodurch der Konzentrationsunterschied in beiden Gefässen abnehmen wird. Gefälle und Strömung werden aufhören, sobald in beiden Gefässen die Konzentration dieselbe geworden ist.

Was wird geschehen, wenn wir, nachdem wir die Konzentration im linken Gefäss um $\Delta \varkappa$ haben zunehmen lassen, verhindern, dass die Lösung in diesem Gefäss ein grösseres Volumen einnehme? Es ist klar, dass wir dann eine kurzdauernde Aufstauung des Wassers von rechts nach links in der Verengung bekommen werden, bis dass im linken Gefäss wieder überall in der äussersten Schicht an der Wand in der Richtung jener Wand der Druck auf seinen früheren Wert p_{2G} zurückgebracht, also um Δp_{2G} vermehrt worden ist. Aber die Folge davon ist natürlich, dass überall im linken Gefäss und in allen Richtungen der Druck und also auch der Druck p_1 um nahezu denselben Betrag zugenommen haben wird und also $p_1 + \frac{M_1 R_1 T}{v} \Delta \varkappa$ sein wird. Das Potential des Lösungsmittels in dem linken Gefäss hat nun seinen alten Wert wieder bekommen, d. h. den Wert, der auch im rechten Gefäss das Potential des Lösungsmittels ist. Ist doch das Potential des Lösungsmittels im linken Gefäss durch die Konzentrationsveränderung um ebensoviel vermindert wie es durch Druckerhöhung gestiegen ist. Wir dürfen $\Delta p_1 = \Delta p_{2G}$ nehmen und, da die Lösung sehr verdünnt ist, brauchen wir der Differenz zwischen v an der Wand und in der homogenen Lösung nicht Rechnung zu tragen, so dass $- M_1 R_1 T \Delta \varkappa + v \Delta p_1 = 0$. Der Druck ist in dem neuen Gleichgewichtszustand im linken Gefäss also grösser als im rechten. Diesen Druckunterschied nennt man den Unterschied des osmotischen Druckes. Der tangentielle Druck aber ist in dem neuen Gleichgewichtszustand in der äussersten Schicht an der Wand im linken Gefäss, im rechten Gefäss, in der Röhre und in der Verengung (in der Richtung der Achse) überall derselbe; Gleichheit dieses Druckes p_{2G} ist in unserem Falle eine Bedingung für das Gleichgewicht. Der Bedingung des koexistierenden Gleichgewichtes, der Gleichheit der Temperatur, der Gleichheit des thermodynamischen Potentials und der Gleichheit des Druckes wurde Genüge geleistet, denn da, wo das Lösungsmittel der zwei Gefässe nebeneinander besteht (im Porion), zu beiden Seiten einer angenommenen Fläche senkrecht auf die Achse, ist der Druck von beiden derselbe. Wir haben sozusagen dafür gesorgt, dass die Berührung der zwei verschiedenen Lösungen erfolgt ist ausschliesslich mittels der einzigen Schicht des reinen Lösungsmittels, wovon man annehmen kann, dass die drei genannten Grössen gleich sind.

Erhöhen wir im linken Gefäss wieder die Konzentration des Zuckers, so wird von neuem der tangentielle Druck p_{2G} in diesem Gefäss geringer werden und auch im Porion an der linken Seite. Wir be-

kommen also in der Richtung der Achse von rechts nach links wieder eine Aufstauung infolge des Druckgefälles, während dennoch im linken Gefäss der Druck höher als im rechten ist. Dies ist deshalb von unserem Standpunkt leicht verständlich; der tangentielle Druck p_{2G} in der unmittelbaren Nähe der Wand ist ein ganz anderer als der Druck normal zur Wand; darin kann sehr gut ein Gefälle von rechts nach links sein, während dennoch im linken Gefäss ein höherer äusserer Druck als im rechten Gefäss herrscht.

Es ist klar, dass, wenn wir im rechten Gefäss reines Wasser haben, wir im linken Gefäss einen Überdruck bekommen werden $\frac{M_1 R_1 T \varkappa}{v} = \frac{M_2 R_2 T}{v} \varkappa = \frac{MRT}{v} \varkappa$, so dass also die van 't Hoffschen Gasgesetze gelten werden, falls $\varkappa$ sehr klein bleibt.

Der osmotische Druck ist kein Druck des aufgelösten Stoffes, sondern vom Lösungsmittel oder richtiger von der Lösung, während wir den partiellen Druck des aufgelösten Stoffes, unseren anderen Vernachlässigungen entsprechend, vernachlässigt haben. Dies geht deutlich aus der Herleitung hervor, denn alle benutzten Grössen beziehen sich auf das Wasser und nicht auf den Zucker. In $-M_1 R_1 T \Delta \varkappa$ beziehen M_1 und R_1 sich auf das Wasser; $\Delta \varkappa$ haben wir die Konzentrationsvermehrung des Zuckers genannt, aber eigentlich ist es in unserer Ableitung die Änderung von $M_1 R_1 T \log(1-\varkappa)$, d. h. $-\frac{M_1 R_1 T}{1-\varkappa} \Delta \varkappa$, und so hätten wir uns richtiger ausgedrückt, wenn wir $\Delta \varkappa$ die Konzentrationsverminderung des Wassers genannt hätten. Alle Schichten, aus denen die Grenzschicht an der Wand besteht, tauschen miteinander und mit der homogenen Lösung die nämliche Anzahl Teilchen aus; sie haben das nämliche thermodynamische Potential. Wenn wir nun in der homogenen Lösung die Anzahl Wasserteilchen vermindern, müssen die Schichten eine geringere Zahl Wasserteilchen gegeneinander austauschen. In der homogenen Lösung gelangt dies zum Ausdruck durch die Veränderung des Potentials des Wassers um $-M_1 R_1 T \Delta \varkappa$, in der äusseren zuckerfreien Schicht an der Wand durch die Veränderung um $v \Delta p_{2G}$. Sowohl v wie Δp_{2G} beziehen sich auf das Wasser. Und auch die Zunahme des Druckes p_1 um $\frac{M_1 R_1 T}{v} \Delta \varkappa = \Delta p_1$ kommt auf die Rechnung des Wassers. Wird doch beim Hervorrufen des osmotischen Druckes durch Aufstauung in dem Porion der tangentielle Druck des reinen Wassers an der Wand um Δp_{2G} vermehrt und also auf seinen alten Wert p_{2G} zurückgebracht, so wird auch der Druck p_1

senkrecht zur Wand um einen Betrag zunehmen, wovon nahezu gilt $\Delta'_1 p = \Delta p_{2G}$. Diese $\Delta p'_1$ ist eine Druckvermehrung der homogenen Lösung; aber vom Lösungsmittel dieser homogenen Lösung muss die Druckvermehrung so gross sein, dass $v \times$ diese Druckvermehrung auch $M_1 R_1 T \Delta \varkappa$ gleich ist (vergleiche oben $- M_1 R_1 T \Delta \varkappa + v \Delta p_1 = 0$). Mit anderen Worten: die ganze Druckvermehrung $\Delta p'_1$ kommt infolge der Vernachlässigungen, die wir uns erlaubt haben, auf Rechnung des Lösungsmittels. Und dies ist auch natürlich, denn wir haben bloss mit dem Lösungsmittel gearbeitet. Von dem aufgelösten Stoff haben wir sozusagen alle wichtigen Eigenschaften vernachlässigt. Wie unlogisch muss dann nicht das Resultat sein, wozu man früher wohl gelangte, dass man den Überdruck, den wir finden, dem Druck des sich als ein Gas in der Lösung befindenden aufgelösten Stoffes, der in der Lösung den Gasgesetzen folgte, zuschreiben müsste. In der Tat gelangt in dem Falle, wo den Gasgesetzen gefolgt wird, ein Zuckerteilchen nicht zur Wand. An der gefundenen Gleichung $\Delta p_1 = \frac{M_1 R_1 T}{v} \Delta \varkappa$ müssen wir, um zum unrichtigen, früher oft geschaffenen Bilde zu gelangen, noch eine grosse Änderung vornehmen. Wir müssen nämlich statt $M_1 R_1$ die Form $M_2 R_2$ setzen und also nicht sagen, dass wir $M_1 \Delta \varkappa$ Gramm Wasser entzogen, sondern $M_2 \Delta \varkappa$ Gramm Zucker hinzugefügt haben. Wir dürfen dies wohl tun und wir dürfen v auch wohl als das Volumen betrachten, welches durch $M_2 \Delta \varkappa$ Gramm aufgelösten Stoff eingenommen wird, aber wir entstellen damit ganz das Bild unseres Ergebnisses. Sagen wir schliesslich noch, weil $\frac{M_2 R_2 T}{v} \Delta \varkappa$ sich auf den aufgelösten Stoff bezieht, dass Δp_1 sich nun auch hierauf bezieht, also der Druck des aufgelösten Stoffes ist, so haben wir eigentlich einem ganz entstellten Bild eine wichtige, aber durchaus unrichtige Charaktereigenschaft entnommen. Obgleich man beim Definieren des osmotischen Druckes jetzt wohl ganz vorsichtig vorgeht, liegt diese ganz unrichtige Auffassung vom Wesen des osmotischen Druckes noch immer Vielen im Sinn.

Die van der Waalssche Theorie gibt für den Wert des thermodynamischen Potentials des Lösungsmittels $M_1 \mu_1 = M_1 R_1 T \log (1 - \varkappa) + \mu_x - \varkappa \left(\frac{d \mu_\varkappa}{d \varkappa}\right)_p$, worin

$$\mu_x = M_1 \mu_1 (1 - \varkappa) + M_2 \mu_2 \varkappa = p v - \int p \, dv = p v - M_1 R_1 T \log (v - b_\varkappa) - \frac{a_\varkappa}{v}$$

Hieraus folgt[1] $\left(\frac{d M_1 \mu_1}{d \varkappa}\right)_p = - \frac{M_1 R_1 T}{1 - \varkappa} - \varkappa \left(\frac{d^2 \mu_x}{d \varkappa^2}\right)_p$, statt dessen wir, weil die Lösung sehr verdünnt war, $- M_1 R_1 T$ schrieben.

[1] Dr. G. Hondius Boldingh, Diss., Amsterdam 1893.

Und weiter folgt $\left(\frac{dM_1\mu_1}{dp}\right)_\varkappa = \nu - \varkappa\left(\frac{d\nu}{d\varkappa}\right)_p$, wofür wir aus demselben Grund ν schrieben.

Man kann sich fragen, was geschehen mag, wenn wir im linken Gefäss einen Stoff aufgelöst haben, von dem es gilt, dass er in der äussersten Schicht an der Wand praktisch nicht vorkommt, während das Porion so weit ist, dass zur Stelle der Achse wohl aufgelöster Stoff vorkommen kann, vielleicht sogar die homogene Phase der Lösung. Wenn wir diese Lösung in dem abgeschlossenen linken Gefäss mittels dieses Porions mit dem reinen Lösungsmittel im rechten Gefäss in Verbindung setzen, wird gewiss reines Lösungsmittel unmittelbar an der Wand des Porions entlang und in den dieser Wand zunächst liegenden Schichten vom rechten zum linken Gefäss zu strömen anfangen. Das Druckgefälle, dass diese Schichten aufstauen lässt, wird bei steigendem Druck im linken Gefäss abnehmen. Und dieser steigende Druck wird die Schichten in der Achse und direkt um die Achse von links nach rechts treiben. Die Strömung an der Wand entlang wird abnehmen, die in entgegengesetzter Richtung im Innern des Porions wird zunehmen. Sind die Quantitäten, die in den beiden Richtungen befördert werden, einander gleich, so hat der Druck im linken Gefäss sein Maximum erreicht. Dieses Maximum wird unter dem sogenannten theoretischen osmotischen Druck (Gasdruck) liegen.

Was wird geschehen, wenn wir im linken und im rechten Gefäss dieselbe schwache Lösung eines Stoffes haben, deren Konzentration in der Richtung der Wand wohl bis $\varkappa_1$ abnimmt aber nicht bis Null? Bei einem sehr engen Porion (natürlich vom Stoff, aus dem die Wand besteht), das nur die äusserste Grenzschicht enthalten kann, werden wir bei Konzentrationsvermehrung $\Delta\varkappa$ im linken Gefäss einen osmotischen Druck bekommen, der aber unter dem durch das van 't Hoffsche Gesetz angegebenen Wert bleiben wird. Wird doch die Veränderung, von der das Potential des Lösungsmittels im linken Gefäss unmittelbar an der Wand betroffen wird, jetzt nicht bloss durch $\nu\Delta p_{2G}$ gegeben werden dürfen. Unter den Gliedern, die nicht vernachlässigt werden dürfen, wird sich die Grösse $-MRT\Delta\varkappa_1$ befinden, so dass nahezu gelten wird $-MRT\Delta\varkappa = -MRT\Delta\varkappa_1 + \nu\Delta p_{2G}$. Wir werden einen osmotischen Druck bekommen ungefähr der Form $\frac{MRT\Delta(\varkappa - \varkappa_1)}{\nu}$ entsprechend. Steht die Lösung mit dem reinen Lösungsmittel in Verbindung, so wird man einen osmotischen Druck $\frac{MRT(\varkappa - \varkappa_1)}{\nu}$ be-

kommen. Ist das Porion weiter, so dass z. B. die homogene Lösung sich zur Stelle der Achse befinden wird, so bekommen wir, wenn wir sie mit dem reinen Lösungsmittel in Verbindung setzen, osmotische Strömungen, die an der Wand der Porions nach der Lösung gerichtet sind, während bei Zunahme des Druckes in der Lösung zur Stelle der Achse und ihrer Umgebung ein Strom von der Lösung nach dem reinen Lösungsmittel gehen wird.

Wenn die verschiedenartigen Attraktionen, welche im Spiele sind, verursachen, dass ein aufgelöster Stoff aus einer sehr verdünnten Lösung schwach an einer Wand adsorbiert, so wird Erhöhung der Konzentration Vermehrung des Druckes p_{2G} zur Folge haben können ($\Delta \varkappa_1 > \Delta \varkappa$). Bei der Verbindung durch ein enges Porion aus dem Stoff der Wand mit derselben Lösung von der ursprünglichen Konzentration oder mit dem reinen Lösungsmittel, bekommen wir dann eine Strömung von der stärkeren nach der schwächeren Lösung, bis der Zustand zu beiden Seiten des Porions derselbe geworden ist.

Hat man zu beiden Seiten der Porions zwei verschiedene Lösungen, die eine Schicht reines Lösungsmittel an der Wand zurücklassen, und wird die Verbindung durch ein enges Porion, das auch nur die äusserste Schicht reines Lösungsmittel enthält, dargestellt, so wird es ein stabiles Gleichgewicht geben, wenn p_{2G} zu beiden Seiten des Porions denselben Wert hat (Isotonie). Ist das Porion weiter, so dass nahezu alle Schichten der Grenzschicht dort vorkommen, so wird dasjenige, was in bezug auf entstehende Strömungen vorgehen wird, abhängig sein vom Werte von p_2 als Funktion von der Entfernung bis zur Wand, von $p_2 = f(h)$. Ist dieser zu beiden Seiten völlig derselbe, so wird es scheinbar Gleichgewicht geben. Sind die Funktionen verschieden, ist z. B. vom zweiten Stoff die Grenzschicht an der freien Wand dicker und ist von diesem Stoff p_2, für eine Entfernung zur Wand grösser als h_1, grösser als vom ersten Stoff, während für kleinere Werte von h gilt, dass p_2 kleiner als vom ersten Stoff ist, so werden wir an der Wand des Porions das reine Lösungsmittel in der Ruhelage haben. In der Mitte haben wir in der Richtung der Achse eine Strömung von der zweiten Lösung nach der ersten und um die Mitte herum eine Strömung gerade entgegengesetzt von der ersten nach der zweiten Lösung.

All diese Fälle, bei denen es sich um Strömung infolge der tangentiellen Druckgefälle in der Grenzschicht handelt, gehören zum Gebiet der Osmose. Wenn zwei verschiedene Lösungen mittels Porione miteinander in Verbindung gebracht worden sind, ist dasjenige, was

zunächst in bezug auf osmotische Strömung vorgehen wird, abhängig vom Druck p_2 und von der Weise, worauf sich dieser tangentielle Druck in der Grenzschicht von Schicht zu Schicht an der Wand beim Porion verändert. Die Weise, wie die lebende Zelle mit der Aussenwelt in Verbindung steht, wird durch das Gefälle dieses tangentiellen Druckes zum Teil beherrscht. Es sind rein physikalische Kräfte, die hier eine Hauptrolle spielen und die in der Grenzschicht auftreten.

Von einer Besprechung der Reibung von längs einander sich bewegenden Schichten und von der Schicht an der Wand ist abgesehen. Unter der äussersten Grenzschicht an der Wand haben wir immer die erste Schicht an der Wand verstanden, die beweglich sein kann.

Porione. Porione, das sind Durchgänge einer solchen Enge, dass dasjenige, was in diesen Räumen vorkommt, ganz von dem Zustande der Dichtigkeits- und Konzentrationsveränderung an der freien Wand beherrscht wird, bestehen mit einer veränderlichen und einer unveränderlichen Enge. Die Porione in der lebenden Natur haben eine Weite, welche durch Quellung und durch erregte oder stets anwesende Elastizität bestimmt wird. Eine semipermeable Wand jedoch, wie die Pfeffersche Zelle, hat Porione unveränderlicher Weite. Die Ferrocyankupferschicht, die man entstehen lässt, wird im allgemeinen die groben Poren des porösen Topfes verstopfen. Jene engen Poren, durch die weder Kupfersulfat noch Ferrocyankalium dringen kann, da sie nicht in genügend kleiner Entfernung der Wand nahen können, bleiben offen; aber es liegt auf der Hand, dass man erwartet, dass zwischen dem entstandenen Ferrocyankupfer und der Wand des porösen Topfes Porione übrig bleiben werden, und zugleich darf man erwarten, dass in der Ferrocyankupferschicht selbst derartige engen Öffnungen übrig bleiben werden; nimmt doch, wo diese Schicht gebildet wird, die Konzentration der beiden Lösungen örtlich sehr ab, so dass die Schicht wohl nicht gleich ein geschlossenes Ganze bilden wird und für Semipermeabilität genügend enge Öffnungen übrig bleiben werden. Indem wir auf einen quellenden Körper einen geeigneten Druck ausüben, können wir, wenn wir diesen Druck verändern, die Weite der Porione, wie wir selbst wollen, regulieren.

Gefrierpunktserniedrigung. Denken wir uns eine schwache Zuckerlösung bei solcher Temperatur, dass auch Eis in der Zuckerlösung vorkommt. Das Eis ist von der Lösung durch eine Schicht reinen Wassers getrennt, worin der Druck unmittelbar an der Wand p_2 ist. Dass beim Ausfrieren reines Wasser gefriert, und dass dies an der Oberfläche des Eises geschieht, weist darauf hin, dass in der das

kommen. Ist das Porion weiter, so dass z. B. die homogene Lösung sich zur Stelle der Achse befinden wird, so bekommen wir, wenn wir sie mit dem reinen Lösungsmittel in Verbindung setzen, osmotische Strömungen, die an der Wand der Porions nach der Lösung gerichtet sind, während bei Zunahme des Druckes in der Lösung zur Stelle der Achse und ihrer Umgebung ein Strom von der Lösung nach dem reinen Lösungsmittel gehen wird.

Wenn die verschiedenartigen Attraktionen, welche im Spiele sind, verursachen, dass ein aufgelöster Stoff aus einer sehr verdünnten Lösung schwach an einer Wand adsorbiert, so wird Erhöhung der Konzentration Vermehrung des Druckes p_{2G} zur Folge haben können ($\Delta\varkappa_1 > \Delta\varkappa$). Bei der Verbindung durch ein enges Porion aus dem Stoff der Wand mit derselben Lösung von der ursprünglichen Konzentration oder mit dem reinen Lösungsmittel, bekommen wir dann eine Strömung von der stärkeren nach der schwächeren Lösung, bis der Zustand zu beiden Seiten des Porions derselbe geworden ist.

Hat man zu beiden Seiten der Porions zwei verschiedene Lösungen, die eine Schicht reines Lösungsmittel an der Wand zurücklassen, und wird die Verbindung durch ein enges Porion, das auch nur die äusserste Schicht reines Lösungsmittel enthält, dargestellt, so wird es ein stabiles Gleichgewicht geben, wenn p_{2G} zu beiden Seiten des Porions denselben Wert hat (Isotonie). Ist das Porion weiter, so dass nahezu alle Schichten der Grenzschicht dort vorkommen, so wird dasjenige, was in bezug auf entstehende Strömungen vorgehen wird, abhängig sein vom Werte von p_2 als Funktion von der Entfernung bis zur Wand, von $p_2 = f(h)$. Ist dieser zu beiden Seiten völlig derselbe, so wird es scheinbar Gleichgewicht geben. Sind die Funktionen verschieden, ist z. B. vom zweiten Stoff die Grenzschicht an der freien Wand dicker und ist von diesem Stoff p_2, für eine Entfernung zur Wand grösser als h_1, grösser als vom ersten Stoff, während für kleinere Werte von h gilt, dass p_2 kleiner als vom ersten Stoff ist, so werden wir an der Wand des Porions das reine Lösungsmittel in der Ruhelage haben. In der Mitte haben wir in der Richtung der Achse eine Strömung von der zweiten Lösung nach der ersten und um die Mitte herum eine Strömung gerade entgegengesetzt von der ersten nach der zweiten Lösung.

All diese Fälle, bei denen es sich um Strömung infolge der tangentiellen Druckgefälle in der Grenzschicht handelt, gehören zum Gebiet der Osmose. Wenn zwei verschiedene Lösungen mittels Porione miteinander in Verbindung gebracht worden sind, ist dasjenige, was

zunächst in bezug auf osmotische Strömung vorgehen wird, abhängig vom Druck p_2 und von der Weise, worauf sich dieser tangentielle Druck in der Grenzschicht von Schicht zu Schicht an der Wand beim Porion verändert. Die Weise, wie die lebende Zelle mit der Aussenwelt in Verbindung steht, wird durch das Gefälle dieses tangentiellen Druckes zum Teil beherrscht. Es sind rein physikalische Kräfte, die hier eine Hauptrolle spielen und die in der Grenzschicht auftreten.

Von einer Besprechung der Reibung von längs einander sich bewegenden Schichten und von der Schicht an der Wand ist abgesehen. Unter der äussersten Grenzschicht an der Wand haben wir immer die erste Schicht an der Wand verstanden, die beweglich sein kann.

Porione. Porione, das sind Durchgänge einer solchen Enge, dass dasjenige, was in diesen Räumen vorkommt, ganz von dem Zustande der Dichtigkeits- und Konzentrationsveränderung an der freien Wand beherrscht wird, bestehen mit einer veränderlichen und einer unveränderlichen Enge. Die Porione in der lebenden Natur haben eine Weite, welche durch Quellung und durch erregte oder stets anwesende Elastizität bestimmt wird. Eine semipermeable Wand jedoch, wie die *Pfeffersche* Zelle, hat Porione unveränderlicher Weite. Die Ferrocyankupferschicht, die man entstehen lässt, wird im allgemeinen die groben Poren des porösen Topfes verstopfen. Jene engen Poren, durch die weder Kupfersulfat noch Ferrocyankalium dringen kann, da sie nicht in genügend kleiner Entfernung der Wand nahen können, bleiben offen; aber es liegt auf der Hand, dass man erwartet, dass zwischen dem entstandenen Ferrocyankupfer und der Wand des porösen Topfes Porione übrig bleiben werden, und zugleich darf man erwarten, dass in der Ferrocyankupferschicht selbst derartige engen Öffnungen übrig bleiben werden; nimmt doch, wo diese Schicht gebildet wird, die Konzentration der beiden Lösungen örtlich sehr ab, so dass die Schicht wohl nicht gleich ein geschlossenes Ganze bilden wird und für Semipermeabilität genügend enge Öffnungen übrig bleiben werden. Indem wir auf einen quellenden Körper einen geeigneten Druck ausüben, können wir, wenn wir diesen Druck verändern, die Weite der Porione, wie wir selbst wollen, regulieren.

Gefrierpunktserniedrigung. Denken wir uns eine schwache Zuckerlösung bei solcher Temperatur, dass auch Eis in der Zuckerlösung vorkommt. Das Eis ist von der Lösung durch eine Schicht reinen Wassers getrennt, worin der Druck unmittelbar an der Wand p_2 ist. Dass beim Ausfrieren reines Wasser gefriert, und dass dies an der Oberfläche des Eises geschieht, weist darauf hin, dass in der das

Eis umgebenden Schicht der aufgelöste Stoff wahrscheinlich fehlt. Wenn wir nun, während der Druck konstant bleibt, die Konzentration $\varkappa$ um $\Delta\varkappa$ zunehmen lassen, so verändert der Druck p_2 mit einem solchen Betrag, dass $v\Delta p_2 = -M_1 R_1 T\Delta\varkappa$, worin v also das spezifische Volumen des am Eis grenzenden Wassers ist. Da nun die feste Wand eine Eiswand ist, die mit dem Wasser in thermodynamischem Gleichgewicht wird verkehren müssen, ist aber das Gleichgewicht aufgehoben, eigentlich nicht unmittelbar zwischen dem Eis und der Lösung, sondern zwischen dem Eis und der das Eis einhüllenden Schicht reinen Wassers, worin der tangentielle Druck p_2 an der Eisoberfläche und also auch der Druckunterschied $p_2 - p_1$ verändert ist. Nur Veränderung der Temperatur kann das Gleichgewicht wieder herstellen, kann verursachen, dass die zwei sich berührenden Phasen wieder in koexistierendes Gleichgewicht geraten werden. Eine Veränderung der Temperatur mit ΔT wird die Potentiale des Wassers und des Eises verändern mit $-\eta_W\Delta T$ und $-\eta_E\Delta T$. Da $-\eta_E\Delta T$ zugleich die Gesamtveränderung des thermodynamischen Potentials des Eises ist, wird, da p_1 konstant bleibt, somit

$$-\eta_E\Delta T = -\eta_W\Delta T + v\Delta p_2 = -\eta_W\Delta T - M_1 R_1 T\Delta\varkappa.$$

Hieraus folgt, weil $\eta_W - \eta_E = \frac{\lambda}{T}$, worin λ die Schmelzwärme darstellt,

$$\frac{\Delta p_2}{\Delta T} = \frac{\lambda}{vT} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta p_2}{\Delta\varkappa} = -\frac{M_1 R_1 T}{v} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta\varkappa}{\Delta T} = -\frac{\lambda}{M_1 R_1 T^2}.$$

Es gibt also Gefrierpunktserniedrigung und osmotischer Druck besteht nicht.

Die Beziehung für die Dampfspannungserniedrigung gilt wenn kein aufgelöster Stoff im Dampf vorkommt. Gleichfalls gilt die Formel für die Gefrierpunktserniedrigung, wenn das Eis durch eine Schicht reines Wasser umgeben ist. Und so auch gelangten wir zu der Formel für den zu realisierenden osmotischen Druck, wenn an der Wand eines Gefässes eine Schicht reines Lösungsmittel vorkam und wir über ein Porion jener Wand verfügten, welches bloss reines Lösungsmittel hindurchlässt, während in jedem der drei Fälle die Lösung sehr verdünnt sein müsste. Allein haben wir hier einen allgemeinen Fall? Es möge wahr sein, dass nicht flüchtige, leicht lösliche Stoffe, wenn sie aufgelöst sind, nicht im Dampf und auch nicht an vielen Wänden vorkommen, aber etwas Allgemeines ist dies durchaus nicht. Es gibt gewiss viele Fälle wo es anders ist, wo der aufgelöste Stoff auch in

dem Dampf und an der Wand des Porions und auch an der Wand des Lösungsmittels oder der Lösung in festem Zustand vorkommt.

Die Einführung des osmotischen Druckes als eine allgemeine physikalische Grösse, so dass man z. B. spricht über den osmotischen Druck einer Lösung wie von einer allgemeinen physikalischen Eigenschaft jener Lösung, ist unseres Erachtens dann auch sicher nicht gut. Der realisierbare osmotische Druck einer Lösung hängt nicht nur von Eigenschaften der Lösung ab, sondern auch von der Art des Stoffes, aus dem das Porion, welches man gebrauchen will, aufgebaut ist, d. h. sie hängt auch von der Wirkung der Wand auf Lösungsmittel und aufgelösten Stoff und ausserdem von der Weite des Porions ab, welches gebraucht wird, um diesen Druck hervorzurufen. Wie ist es denn möglich, dass van 't Hoff zu seinen so allgemeinen Schlussfolgerungen gelangte? Van 't Hoff hat bei seinen theoretischen Ableitungen stets von vollkommen semipermeablen Wänden Gebrauch gemacht, d. h. von Porionen eines Stoffes, wobei an der Wand nur reines Lösungsmittel vorkam und deren Weite so war, dass nur die äusserste Schicht an der Wand, also reines Lösungsmittel hindurchgehen konnte. Das allgemeine Gesetz, wozu van 't Hoff gelangte, ist also nur scheinbar allgemein, denn durch die Einführung mit diesen Eigenschaften ausgerüsteter halbdurchlässiger Wände hat van 't Hoff sich gerade ausschliesslich auf den besonderen Fall beschränkt, der von uns als Ausgangspunkt gewählt wurde.

Dem tangentiellen Druck in den verschiedenen Schichten einer Grenzschicht an der freien Wand und an der Wand von Porionen gebührt eigentlich eine wichtigere Stelle als dem osmotischen Druck. Dieser tangentielle Druck ist ja der Erreger der osmotischen Strömungen sowie des osmotischen Druckes.

Saftsteigen in Pflanzen.

Das Druckgefälle, welches den Transpirationsstrom in Pflanzen und Bäumen verursacht und unterhält, hat nahezu ausschliesslich seinen Sitz in der Grenzschicht an der Wand. Es ist ein Gefälle des tangentiellen Druckes p_2, den wir in den vorigen Abschnitten kennen lernten.

Denkt man sich, indem wir die Wirkung der Schwerkraft ausschalten, vier Gefässe A, B, C und D. Sie sind ganz mit Wasser gefüllt und so gross, dass ein sehr beträchtlicher Teil des Wassers sich in homogener Phase befindet. Der Inhalt jedes Gefässes ist mit dem Inhalt des nächsten Gefässes durch ein Porion verbunden. In dem Gefäss A und auch in dem Gefäss D haben wir überdies noch ein Porion, das

bei beiden Gefässen in einen Tropfen Wasser mündet. Diese Wassertropfen sind **vollständig** d. h. so gross, dass auch hier ein sehr beträchtlicher Teil sich in homogener Phase befindet. In jenem Teil haben wir also die homogene Phase. Der Druck in dieser Phase ist p_1, 1 Atm. Den Gesamtdruck in der Grenzschicht des Wassers an der Wand D', also $\int p_2 dh$, nehmen wir an positiv und grösser als $\int p_1 dh$ zu sein, und wir rechnen, dass $\int (p_2 - p_1) dh$ etwas kleiner als die Oberflächenspannung σ der Übergangsschicht Wasser—Luft ist. Eine Komponente von σ ist also mit D' im Gleichgewicht. Der Radius der Porione, die wir uns zur bequemlichen Andeutung zylinderförmig denken, ist ungefähr die Dicke der äussersten Schicht des Wassers an der Wand und ist also nur eine Fraktion der ganzen Dicke der Grenzschicht des Wassers an der Wand. Die Verteilung des Druckes im Wasser dieses Systems wird folgende sein müssen. Im Innern der Gefässe und der Tropfen in der homogenen Phase ist der Druck $p_1 = 1$ Atm.; dieser Druck hat dort in allen Richtungen denselben Wert. In einer Grenzschicht an der Wand herrscht normal auf die Schichten, also normal auf die Wand, dieser gleiche Druck $p_1 = 1$ Atm., wenn nämlich diese Grenzschicht vollständig mit allen ihren Schichten zustande kommen kann. In diesen Schichten, woraus die Grenzschicht besteht, ist aber der Druck in der Richtung der Schichten, der tangentielle Druck p_2, von Schicht zu Schicht verschieden. Er nimmt zu von $p_2 = p_1$ in der an der homogenen Flüssigkeit grenzenden äussersten Schicht der Grenzschicht bis p_{2G} in der äussersten (beweglichen) Schicht, die an der festen Wand grenzt. Wir nehmen an, dass p_{2G} in unserem Falle 81 Atm. beträgt. Es besteht, wenn die Grenzschicht vollständig anwesend ist, für dieselbe Wand und dieselbe Flüssigkeit bei konstanter Temperatur eine nahezu konstante Differenz zwischen dem Druck p_{2G} und p_1; wir wollen wenigstens in unserem Fall annehmen, dass diese Differenz nicht von p_1 abhängt. In einem Porion ist der Druck in der Richtung der Achse des Porions p_{2G}; in einer Richtung senkrecht auf die Achse des Porions haben wir nicht den Druck p_1, sondern hier herrscht der Quellungsdruck, der in unserem Fall ungefähr p_{2G} ist. Weil wir die Wände der Gefässe und der Porione absolut unveränderlich annehmen, haben wir in unserem Fall mit diesem Druck nichts zu schaffen. Überall im Wasser in der äussersten Schicht unmittelbar

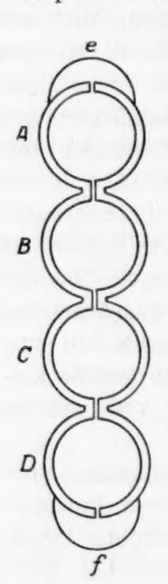


Fig. 3.

grenzend an der Wand, an der Innenseite und an der Aussenseite wo die Tropfen sich befinden und in den Porionen ist somit der tangentielle Druck in der Richtung der Wand p_{2G}. Sollte man bei der Bewegung des Wassers Bedenken tragen, dass wir die Reibung nicht berücksichtigt haben und annehmen wollen, dass die äusserste Schicht an der Wand selbst in Ruhe bleiben würde, dann ist, was wir unter der äussersten Schicht an der Wand verstehen, die zweite Schicht, folglich die an der unbeweglichen grenzende, welch letztere also zur festen Wand gerechnet wird.

Was wird nun geschehen, wenn wir den Tropfen *e* vom Gefäss *A* plötzlich entfernen? Dann verschwindet mit dem Tropfen auch der Gesamtdruck *D'* und der Druck p_{2G} von 81 Atm. Auf das Wasser des offenen Porions im Gefäss *A* drückt nun die Luft mit 1 Atm. Man kann sagen, dass die Gase, woraus die Luft besteht, an der Wand des Gefässes in der Richtung der Wand einen Druck haben werden, der mit dem Druck von 1 Atm. normal auf die Wand eine Differenz aufweist, aber wir werden, weil es hier wenig Bedeutung hat, diese Differenz vernachlässigen. An der Mündung des Porions im Gefäss *A* wird in der Richtung der Achse des Porions der Druck von 81 Atm. auf 1 Atm. vermindert sein. Es ist deutlich, was geschehen wird. Wir bekommen von der Mündung des Porions im Gefäss *D*, wo der Tropfen noch ruht, bis zur Mündung unseres Porions im Gefäss *A* ein Druckgefälle von 80 Atm. Eine strömende Bewegung wird entstehen und es wird auf Kosten des Tropfens *f* aufs neue ein vollständiger Tropfen an der Mündung unseres Porions im Gefäss *A* gebildet werden.

Wenn wir den Tropfen *e* ganz entfernt haben und Sorge dafür tragen, dass das durch das Porion zuströmende Wasser immer direkt verdunstet wird, so bekommen wir, solange der Tropfen *f* anwesend ist, einen stationären Zustand. Indem wir annehmen, dass das Druckgefälle in den Gefässen, diesem Gefälle in den Porionen gegenüber, vernachlässigt werden darf und weiter, dass die fünf Porione völlig dieselben sind, so wird in dem an den Tropfen *f* grenzenden Porion der Druck von 81 auf 65 Atm. abnehmen, von dem Porion zwischen dem Gefäss *D* und dem Gefäss *C* von 65 auf 49, im nächsten von 49 auf 33, im darauffolgenden von 33 auf 17 und im Porion des Gefässes *A* von 17 auf 1 Atm. Diese Druckabnahme findet ausschliesslich in der äussersten Schicht an der Wand statt, bezieht sich also ausschliesslich auf unseren p_{2G}. In den Gefässen *D*, *C*, *B*, *A* ist der Druck p_{2G} an der Wand bzw. 65, 49, 33 und 17 Atm. Im Gefäss *D* haben wir, weil $p_{2G} - p_1$ konstant gerechnet wird und zwar in unserem Falle 80 Atm.

und weil p_{2G} hier den Wert 65 hat, einen Druck von — 15 Atm. Im Gefäss C werden wir einen Druck von — 31, im Gefäss B einen Druck von — 47 und im Gefäss A einen Druck von — 63 Atm. haben.

Hätten wir neben dem Gefäss C noch ein mit C durch ein Porion verbundenes Gefäss E angebracht und hätten wir in diesem Gefäss einen osmotischen Überdruck von 34 Atm., d. h. wäre in diesem Gefäss der Druck 35 Atm. als im Gefäss C der Druck 1 Atm. war, so würde jetzt, da der Druck im Gefäss C um 32 Atm. vermindert ist, der Druck im Gefäss E nur noch 3 Atm. betragen. Die vom Gefäss C erfüllte Rolle ist der Stromerzeugung gegenüber eine passive.

Man kann die Zellen, welche mit ihren Membranflächen an die Interzellularräume der Blätter grenzen und durch ihre Porione den Interzellularen Wasserdampf abgeben, mit unserem mit Wasser gefüllten Gefäss A, dessen Wand von einem Porion, das mit oder ohne Tropfen in die Luft ausmündet, versehen ist, vergleichen. Den evaporierenden oder transpirierenden Zellen wird von benachbarten Zellen, die selbst nicht evaporieren, Wasser abgegeben, weil ein nach den evaporierenden Zellen gerichtetes Druckgefälle, besonders in den Porionen und Verengungen, welche sie mit den naheliegenden Zellen verbinden, entstanden ist. Auf diese Weise setzt das tangentielle Druckgefälle in den äussersten Schichten an der Wand sich in die Tiefe der Gewebe, in die angrenzenden Gefässe und Tracheiden bis in die Wurzeln fort. Die Porione der Wurzelhaare münden in flüssiges Wasser aus; hier ist die Mündung des Porions (Gefäss D) von einem so grossen Quantum Wasser umgeben, dass wir in der äussersten Wasserschicht an der Wand der Mündung als tangentiellen Druck ungefähr den normalen Wert p_{2G} bekommen werden, während der Druck senkrecht auf die Aussenwand des Haares p_1, d. i. der Druck der Atmosphäre, ist. Von den transpirierenden Zellen der Blätter bis zu den Porionen der Wurzelhaare hat man ein zusammenhängendes, kontinuierliches, nicht unterbrochenes, ganz von Wänden umschlossenes Netz von Wasserfäden. In dem Wasser der Grenzschicht an diesen Wänden wirkt das tangentielle Druckgefälle, das den Transpirationsstrom unterhält; das Saftsteigen ist also ein osmotischer Vorgang. Es sind rein physikalische Kräfte, die das Wasser heben, wobei die Mitwirkung lebender Zellen entbehrt werden kann. Wenn alle Wände aus demselben Stoff aufgebaut sind, und wenn die Temperatur überall dieselbe ist, ist $p_{2G} - p_{2x}$ die Gesamtabnahme des Druckes in der äussersten Schicht an der Wand von der Mündung des Porions des Wurzelhaares bis zur Mündung des Porions der evaporierenden Zelle im Blatt, wo dieser Druck p_{2x} in dem Falle,

dass wir ein Porion unveränderlicher Weite wie im Gefäss A hätten, zufolge der Verdunstung, bis ungefähr zum Druck der Atmosphäre p_1 vermindern könnte. Nun wird $p_{2G} - p_1$ sehr ansehnliche Werte haben können; besonders wenn das Wasser sich über die Wand verbreitet und also der Gesamtgrenzdruck des Wassers an der Wand $\int (p_2 - p_1)\, dh$ grösser als die Oberflächenspannung ist, wird dieser p_{2G} Hunderte Atmosphären betragen können.

Porione lebender Zellen besitzen ein grosses Kontraktionsvermögen, das beim Tode verloren geht; sie haben eine veränderliche Weite. Wenn das Porion sehr eng ist, wird der Druck in der Richtung der Achse und senkrecht zur Achse nahezu derselbe sein (Quellung). Lange bevor dieser Druck bis auf 1 Atm. vermindert ist, hat das Porion sich geschlossen. Es leuchtet ein, dass also ein derartiges Porion keine Luft hindurchlassen kann. Eine Flüssigkeit (z. B. unter dem Drucke von 1 Atm.), welche eine Wand, worin sich ein geschlossenes Porion befindet, benetzt, wird, nicht von einer Oberflächenspannung gehemmt, mit einer dem grossen tangentiellen Drucke p_{2G} entsprechenden Druckkraft in die Mündung des Porions zu dringen versuchen, und seitwärts (Quellung) und vorwärts drückend sich mit grosser Kraft einen Weg durch das Porion bahnen, dies öffnen und offen erhalten auf eine Weite, wobei die Kraft, mit der das Porion sich zusammenzieht, mit dem Quellungsdrucke in Gleichgewicht sein wird. Das Kontraktionsvermögen des Porions der evaporierenden Zelle wird auf dasjenige, was an der Mündung des Porions geschieht, Einfluss üben und bei der Verdunstung regulierend auftreten.

Zusammenfassung.

Die van der Waalssche Zustandsgleichung $p = \frac{a}{v^2} + \frac{MRT}{v - b}$, welche Gleichung nur für die homogenen Phasen gilt, kann man unter Vorbehalt auch auf Übergangs- und Grenzschichten anwenden. Man bedenke dabei, dass der kinetische Druck $\frac{MRT}{v - b}$ nur von der Dichte $\varrho = \frac{1}{v}$ und von der Temperatur T abhängig ist, so dass sein Wert in einem Punkt in allen Richtungen derselbe ist. Obwohl also die Summe von dem äusseren Druck und dem Molekulardruck (der Attraktion) eine Funktion nur von der Dichte und Temperatur ist, ist dies mit den beiden Komponenten nicht der Fall. Der Molekulardruck, als Folge der Attraktion der Teilchen, soll in einem Punkte aus dem Zustande der

Umgebung dieses Punktes bestimmt werden; er hat ausserhalb der homogenen Phase im allgemeinen in verschiedenen Richtungen einen verschiedenen Wert. Letzteres gilt also auch für dasjenige, was wir als äusseren Druck betrachten müssen. Nennen wir den Druck normal zu dem Spiegel p_1 (welcher Druck in allen Schichten denselben Wert hat), den tangentiellen Druck (parallel zu dem Spiegel) p_2 und den Molekulardruck in diesen Richtungen M_1 und M_2, so muss gelten

$$p_1 + M_1 = p_2 + M_2 = p + \frac{a}{v^2} = \frac{MRT}{v - b}.$$

Definieren wir den Molekulardruck pro Flächenelement do als die Kraft, mit der aller Stoff, an der einen Seite der ebenen Fläche, worin do liegt, die stoffliche Säule, welche do zur Grundfläche hat, an der anderen Seite der Fläche liegend und senkrecht darauf ruhend, anzieht in der Richtung senkrecht auf diese Fläche, so finden wir, in der Annahme kontinuierlicher Dichtigkeitsänderung, für jede Schicht der Dicke dh der Übergangsschicht eine Spannungskraft $(p_1 - p_2)\,dh$, welche genau der besonderen Energie, welche wir durch Wärmezufuhr nicht geben können, berechnet über eine Säule mit einem Durchschnitt der Flächeneinheit und mit der Höhe dh, gleich ist. Wir schliessen hieraus, dass eine Oberflächenspannung existiert und dass in der Übergangsschicht in einem Punkt der tangentielle Druck einen anderen Wert als der konstante normale Druck hat.

Weiter wird die Aufmerksamkeit auf eine Grösse gelenkt, die in der Übergangsschicht, welche die koexistierende Flüssigkeits- und Dampfphase trennt und auch in anderen, diese Phasen begrenzenden Grenzschichten an der Wand überall denselben Wert hat, nämlich das thermodynamische Potential. Dieses Potential ist die Summe der freien Energie und das Produkt des tangentiellen Druckes und des Volumens also $\varepsilon - T\eta + p_2 v$. Dieses Potential hat den Wert des thermodynamischen Potentials der homogenen Flüssigkeits- und Dampfphase und hat eine kinetische Deutung; seine Änderung bei konstanter Temperatur ist $v\,\Delta p_2$. Die Einführung des tangentiellen Druckes setzt uns in den Stand, dieses Potential kennen zu lernen.

In der Grenzschicht einer Flüssigkeit an einer festen Wand herrscht ein Grenzschichtendruck oder eine Grenzschichtenspannung. Wenn der Gesamtgrenzschichtendruck $\int (p_2 - p_1)\,dh$ grösser als die Oberflächenspannung ist, dann breitet die Flüssigkeit sich über die feste Wand aus; es ist die tangentielle Druckkraft, die diese Ausbreitung bewirkt.

Eine Änderung im Zustand der Flüssigkeit, z. B. das Auflösen eines Stoffes in der Flüssigkeit verursacht im allgemeinen eine Änderung des

tangentiellen Druckes an der Wand. Nun gibt es enge Poren, natürliche oder künstliche Porione, die so eng sind, dass sie nur einen Teil der Grenzschicht enthalten können, z. B. nur die äusserste Schicht an der Wand. Hat man in diesem Porione und zu beiden Seiten desselben eine Flüssigkeit, so wird es Gleichgewicht geben, wenn der tangentielle Druck in der äussersten Schicht an der Wand zu beiden Seiten des Porions völlig derselbe ist; so wird dieser Druck auch der Druck im Porion in der Richtung der Achse des Porions sein. Hat man an der einen Seite des Porions eine schwache Lösung und an der anderen Seite das reine Lösungsmittel, so wird, wenn die Lösung durch eine Schicht reines Lösungsmittel von der Wand getrennt wird, im Porion in der Richtung der Achse ein auf die Lösung gerichtetes Druckgefälle auftreten. Die Gesamtabnahme des tangentiellen Drucks wird $\frac{MRT\varkappa}{v}$ betragen, wenn $M\varkappa$ die Anzahl Gramme aufgelösten Stoffes und v das eingenommene Volumen beträgt. Wenn die Lösung kein grösseres Volumen einnehmen kann, wird durch Aufstauung im Porion der tangentielle Druck in der äussersten Schicht an der Wand und auch der Druck, worunter die Lösung steht, um $\frac{MRT\varkappa}{v}$ d. h. um den osmotischen Druck zunehmen. Es wird dann weiter dargelegt, dass eine Strömung der Flüssigkeit unter niedrigerem Druck zur Flüssigkeit unter höherem Druck erfolgen kann, während doch die Flüssigkeit in der Richtung strömt, worin der Druck abnimmt, nämlich worin der tangentielle Druck an der Wand abnimmt. Bloss wenn man eine verdünnte Lösung hat, die von einer Wand des Stoffes, woraus das Porion gebildet ist, durch eine äusserste Schicht reines Lösungsmittel getrennt bleibt, und wenn ausserdem das Porion so enge ist, dass kein aufgelöster Stoff hindurch kann, kann man einen osmotischen Druck hervorrufen, welcher den Gasgesetzen folgt. Der osmotische Druck ist ein Druck der Lösung und nicht des gelösten Stoffes. Diesem Druck gebührt als physikalische Grösse nicht die wichtige ihm zuerkannte Stelle. Aus der van 't Hoffschen Beweisführung mit Hilfe der semipermeablen Wand geht nicht etwas Allgemeines, sondern gerade etwas Besonderes hervor nämlich dass das Gasgesetz nur gilt, wenn der aufgelöste Stoff nicht zur Wand gelangt, sondern durch eine Schicht reines Lösungsmittel von der Wand getrennt bleibt und wenn man über ein genügend enges Porion verfügt.

Im Saftsteigen in Pflanzen und Bäumen tritt der tangentielle Druck der Flüssigkeit an der Wand ganz in den Vordergrund. Das Gefälle in diesem tangentiellen Druck, speziell in der furchtbar grossen Anzahl

Porione in den kohärenten, von den Wurzeln zu den Blättern sich erstreckenden, von Wänden umschlossenen Wasserfäden verursacht und erhält den Transpirationsstrom. An der Wand des Porions vom Wurzelhaar hat der tangentielle Druck in der äussersten Schicht an der Wand seinen grössten, an der Wand des Porions der evaporierenden oder transpirierenden Zelle nahezu seinen kleinsten Wert. Letzterer ist besonders von der Geschwindigkeit abhängig, womit das herbeiströmende Wasser verdunstet wird. Es sind rein physikalische Kräfte, welche den Transpirationsstrom hervorrufen und erhalten; Mitwirkung lebendiger Zellen wird dazu nicht erfordert. Bei kräftiger Transpiration werden in den Leitungsbahnen ziemlich ansehnlich negative Drucke auftreten müssen, die wirklich festgestellt wurden aber nicht erklärt werden konnten. Unsere Annahme, dass in der äussersten Grenzschicht an der Wand der Druck in der Richtung der Wand einen ganz anderen Wert als der Druck normal zur Wand hat, gibt von diesen negativen Drucken eine Erklärung und stimmt unseres Erachtens ganz zu Dixons Kohäsionstheorie.

In dieser Abhandlung sind viele auf der Hand liegende Anwendungen und Eigenheiten nicht besprochen; elektrische Ladungen sind nicht behandelt worden. Dennoch ist die Zahl der Anknüpfungspunkte auf dem Gebiet der physikalischen Chemie der Zelle, der Biologie und der Kapillarchemie für das Prinzip, das unser Ausgangspunkt war, nämlich dass in einem Punkte der Grenzschicht infolge der Attraktion der Druck in verschiedenen Richtungen einen verschiedenen Wert hat, sehr gross. Man bedenke jedoch, dass unsere Absicht ist, auf die Existenz des tangentiellen Druckes in der Grenzschicht und der Druckgefälle, die hierin auftreten können und für die Erklärung osmotischer oder kapillarer Wirkungen von grosser Wichtigkeit sein können, hinzuweisen.

Mir ist daran gelegen mitzuteilen, dass dieses Prinzip zum ersten Male (zur Erklärung des Entstehens der Oberflächenspannung) in einem Bericht von mir, von Prof. van der Waals der Koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam Januar 1900 angeboten, angewendet wurde. Diese Erwähnung erachte ich erwünscht, da einige Zeit nachher Mitteilungen über diesen Gegenstand von einem Autor gemacht worden sind, der meine Mitteilung an die Koninkl. Akad. van Wetensch. nicht erwähnt hat.

Arnheim, März 1927.

Über einige Kristallstrukturen vom Typus *NiAs*.

Von

Ivar Oftedal.

(Eingegangen am 21. 5. 27.)

Die folgenden Untersuchungen sind auf Wunsch von Prof. Dr. V. M. Goldschmidt als Vorarbeiten für seine Untersuchungen über die Eigenschaften der Kristalle zustandegekommen. Meine Ergebnisse sind bereits von ihm benutzt worden und grösstenteils schon in seiner letzten Abhandlung[1]) zitiert. Bekanntlich hat N. Alsén eine grössere Anzahl Verbindungen RX (und R_mX_n) untersucht, und die *NiAs*-Struktur für eine ganze Reihe derselben festgestelt, nämlich *FeS* (Magnetkies), *NiSb* (Breithauptit), samt *FeSe*, *NiS*, *NiSe*, *CoS* und deren Mischkristalle[2]). *NiAs* selbst ist bekanntlich von Aminoff untersucht worden[3]). Auch de Jong hat *NiAs* und *NiSb* samt Magnetkies röntgenographisch behandelt[4]). Unten werden Untersuchungen über einige weitere Verbindungen RX (und R_mX_n) mitgeteilt. Es sind dies die folgenden: *CoSe*, *CrTe*, *MnTe*, *CoTe*, *NiTe*, *CrSb*, *MnSb*, Mn_3Sb_2, *FeSb*, Fe_3Sb_2, *CoSb*. Ausserdem wird eine Neubestimmung der Gitterdimensionen für künstlich dargestelltes *NiSb* gegeben.

Material.

Sämtliche Präparate wurden von V. M. Goldschmidt hergestellt. Auch in anderer Weise, durch viele wertvolle Ratschläge, hat Prof. Goldschmidt die vorliegende Arbeit gefördert, wofür ich ihm hier meinen besten Dank aussprechen möchte. Die Verbindungen von *Mn* und *Fe* mit *Sb* wurden anfangs durch Eintragen abgewogener Mengen von Metallpulver in geschmolzenes Antimon, später durch Erhitzen der

[1]) Geochem. Verteilungsgesetze VIII; Det norske Vid. Akad. Skr. (Oslo) I, 1926, Nr. 8, S. 39 und 145.

[2]) Geol. För. För. (Stockholm) **47**, H. 1, 19ff. (1925).

[3]) Zeitschr. f. Kristallographie **58**, 222, (1923).

[4]) Physica **5**, 194 und 241 (1925).

Komponenten im Wasserstoffstrome dargestellt, die übrigen Präparate sämtlich nach dem letztgenannten Verfahren. Sämtliche Präparate besitzen ein metallartiges Aussehen. Von Dichtebestimmungen usw. musste wegen der kleinen zur Verfügung stehenden Stoffmengen abgesehen werden. Eine solche Kontrolle der Resultate wäre natürlich wünschenswert; wie man sehen wird, kann jedoch die strukturelle Analogie der im folgenden behandelten Stoffe mit *NiAs* nicht bezweifelt werden.

Röntgenographische Untersuchungen.

Es wurden ausschliesslich Pulveraufnahmen benutzt. Dieselben wurden im Mineralogischen Institut Oslo von den Herren E. Broch und K. Stenvik hergestellt. Grösstenteils wurde eine Kupferantikathode, in einigen Fällen eine Eisenantikathode angewandt. Die Kameras besassen „effektive" Durchmesser von etwa 58 mm. Es zeigte sich, dass gewöhnliche Aufnahmen ziemlich unsichere Bestimmungen der Gitterdimensionen und gar teilweise unsichere Indizierungen gaben. Es wurde deswegen nach der Methode von Wyckoff jeder Stoff in Mischung mit einer Vergleichssubstanz aufgenommen; als Vergleichssubstanz diente ein durchsichtiger mitteldeutscher Steinsalzkristall, dessen Gitterkonstante gleich 5·628 Å angenommen wird, in einem Falle chemisch reines Silber mit der von Barth und Lunde[1]) bestimmten Gitterkonstante 4·078 Å. Aufnahmen an den reinen Stoffen wurden nur zur Kontrolle der Intensitäten benutzt. Die Ergebnisse der Ausmessungen und Berechnungen, die in den folgenden Tabellen mitgeteilt werden, können somit als ziemlich genau angesehen werden. V. M. Goldschmidt[2]) hat in seiner Aufzählung der gefundenen Gitterdimensionen nach meiner Abschätzung die Fehlergrenzen für die Länge der c-Achse durchgehends als $\pm$ 0·005 Å angegeben. Nach einer späteren kritischen Prüfung haben sich diese Fehlergrenzen in den meisten Fällen als haltbar erwiesen; in einzelnen Fällen liegen jedoch die verbesserten Werte der Gitterdimensionen ein wenig ausserhalb dieser Grenzen, wie man durch Vergleich der unten angeführten Zahlen mit den früheren ersehen wird. Dies kann in nicht sehr gelungenen Aufnahmen begründet sein; es ist aber auch möglich, dass ein reeller Unterschied in den Gitterdimensionen bei verschiedenen Präparaten

[1]) Die Gitterkonstanten der Platinmetalle, Silber und Gold. Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 78 (1926).

[2]) Op. cit., S. 145.

desselben Stoffes vorliegt. Eine Fähigkeit zur Bildung von Mischkristallen mit Überschuss der einen Komponente — nach Art des Magnetkieses[1]) — und eine daraus folgende Variation der Gitterdimensionen ist nämlich bei diesen Stoffen nicht ausgeschlossen. Für Fe_xSb_y und Mn_xSb_y ist ein solches Verhalten sichergestellt, für Cr_xTe_y ist es sehr wahrscheinlich (siehe weiter unten!).

Der Gang der Berechnungen geht aus den folgenden Tabellen deutlich hervor. φ' bedeutet die rohen, aus $2d - s$ und „Kameradurchmesser" berechneten Glanzwinkel, φ die mittels der bekannten Lagen der *NaCl*- (bzw. *Ag*-)Linien korrigierten Glanzwinkel. Die Korrektion ist, wie man sieht, in der Regel eine variable Grösse, deren spezielle Werte durch Interpolation gefunden werden müssen. Die angegebenen „Kameradurchmesser" sind früher bestimmte Durchschnittswerte für jede Kamera. Sie brauchen natürlich nicht bekannt zu sein; sie sind ja ausserdem nicht ganz konstante Grössen; sie sind aber zur Vereinfachung der Rechnung benutzt worden. Bei der Indizierung ist eine Modifikation der graphischen Methode von Hull angewandt worden. Die angeführten Indizes beziehen sich auf gewöhnliche hexagonale Achsen. Es sei bemerkt, dass die Aufnahmen zum Teil einige schwache Linien, die aus den Tabellen fortgelassen sind, enthalten. Diese Linien scheinen aber, durch Vergleich mit anderen Aufnahmen desselben Stoffes, von Verunreinigungen zu stammen. Zum Teil können sie als Reflexe von freiem Tellur oder Antimon identifiziert werden.

Die in Klammern beigefügten Fehlergrenzen für die Gitterdimensionen wurden auf Grundlage der betreffenden Tabelle allein abgeschätzt. Sie können somit als wahrscheinliche maximale Fehlergrenzen für die hier untersuchten Präparate gelten. Wie oben bemerkt, muss man kleine Variationen der Gitterdimensionen bei verschiedenen Präparaten desselben Stoffes als möglich betrachten.

Tabelle 1. *CoSe* + *NaCl*.
Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1.934$ Å. Kameradurchmesser 57.40 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl* hkl	*NaCl* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
ss.	37.2	18.57	200 β	18.18				
s.	39.0	19.47			19.02	101 β		
m.	41.3	20.61	200	20.10				

[1]) Alsén, Op. cit., S. 31.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl* hkl	*NaCl* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin_1 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.
st. ÷	43·2	21·56			21·05	1 0 1	0·1290	0·1290
s. ÷	52·7	26·30			25·79	1 0 2 β		
sss.	53·5	26·70	2 2 0 β	26·19				
stst.	58·4	29·15			28·63	1 0 2	0·2296	0·2297
st. ÷	59·3	29·60	2 2 0	29·08		(+ 1 1 0 β)		
ss.	64·7	32·29			31,74	?		
st.	66·0	32·94			32·39	1 1 0	0·2868	0·2864
ss.	71·1	35·49			34·91	1 0 3 β		
s.	74·4	37·13	2 2 2	36·53				
m. +	79·6	39·73			39·11	1 0 3	0·3981	0·3976
s. +	81·6	40·73			40·10	2 0 1	0·4150	0·4154
ss.	88·3	44·07	4 0 0	43·42		(+ 2 0 2 β)		
ss. ÷	90·0	44·92	4 2 0 β	44·23				
st.	93·3	46·57			45·89	2 0 2	0·5155	0·5161
s.	95·8	47·81			47·11	0 0 4	0·5370	0·5371
st. ÷	102·1	50·96	4 2 0	50·21				
s. ÷	110·4	55·10			54·26	2 1 2 β		
m.	113·4	56·60			55·74	2 0 3	0·6830	0·6839
st. ?	115·7 etwa	57·75			56·85	2 1 1	0·7012	0·7017
st.	116·7	58·24	4 2 2	57·33				
stst.	129·3	64·53			63·50	2 1 2	0·8010	0·8024

$$\sin^2 \varphi = 0{\cdot}09544\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}03357\,l^2.$$

$$c = \mathbf{5{\cdot}278}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}004). \qquad a = \mathbf{3{\cdot}614}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}003). \qquad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}460}\ (\pm 0{\cdot}003).$$

Tabelle 2. *CrTe + NaCl.*

Cu-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl* hkl	*NaCl* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.
m.	30·8	15·31			14·78	1 0 1	0·0651	0·0652
m.	33·0	16·41	2 0 0	15·87				
m.	40·2	20·00			19·47	1 0 2	0·1111	0·1112
st.	46·8	23·27	2 2 0[1]	22·75		1 1 0[1]	0·1496	0·1494
m.	52·7	26·22			25·69	1 0 3	0·1879	0·1880
m.	56·5	28·12			27·59	2 0 1	0·2144	0·2146
s.	57·9	28·80	2 2 2	28·27				
s.	60·8	30·23			29·70	0 0 4	0·2455	0·2456
m. ÷	62·8	31·22			30·69	2 0 2	0·2604	0·2606
s.	67·7	33·70	4 0 0	33·16				
m. ÷[2]	72·4	36·00			35·47	2 0 3	0·3367	0·3374

[1]) Koinzidenz.

[2]) Verwaschen.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Intensität beob.	$2d-s$ mm	φ' Grad	*NaCl* hkl	*NaCl* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
m. +	75·7	37·67			37·14	2 1 1	0·3644	0·3640
st.	76·8	38·20	4 2 0	37·70				
m. +	79·4	39·50			39·00	1 1 4	0·3961	0·3950
m.	81·1	40·35			39·80	2 1 2	0·4098	0·4100
s.[1]	84·1	41·85			41·28	1 0 5	0·4353	0·4336
m. +	85·8	42·65	4 2 2[2]	42·06		3 0 0[2]	0·4490	0·4482

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0498\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}01535\,l^2.$$

$c = \mathbf{6{\cdot}211}$ Å ($\pm$ 0·005). $a = \mathbf{3{\cdot}981}$ Å ($\pm$ 0·004). $\frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}560}$.

Zu Tabelle 2. Bei *CrTe* ist die Fähigkeit zur Bildung von magnetkiesartigen Mischkristallen anscheinend sehr ausgeprägt. Es wurde nämlich die Darstellung einer Verbindung $CrTe_2$ versucht, was aber misslang, indem sich eine Mischung von *Te* und einer Verbindung mit *NiAs*-Struktur bildete. Diese Verbindung zeigte nun etwas andere Gitterdimensionen als *CrTe*, nämlich:

$$c = 5{\cdot}991 \text{ Å } (\pm 0{\cdot}005); \quad a = 3{\cdot}892 \text{ Å } (\pm 0{\cdot}004); \quad \frac{c}{a} = 1{\cdot}539.$$

Die Formel dieser Verbindung muss also offenbar als Cr_xTe_y (vielleicht etwa $Cr_1Te_{1\cdot5}$) geschrieben werden. Verf. beabsichtigt, bei anderer Gelegenheit diese Frage näher zu erörtern.

Tabelle 3. *MnTe* + *NaCl*.

Cu-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 57·40 mm.

Intensität beob.	$2d-s$ mm	φ' Grad	*NaCl* hkl	*NaCl* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
ss.	26·8	13·38			12·76	1 0 1 β		
st.	29·5	14·72			14·09	1 0 1	0·0593	0·0596
st.	33·1	16·52	2 0 0	15·87				
ss.	34·3	17·12			16·46	1 0 2 β		
st.	38·2	19·07			18·39	1 0 2	0·0995	0·0992
m.	45·3	22·61			21·91	1 1 0	0·1393	0·1392
s. +	47·0	23·46	2 2 0	22·75				
m.	49·5	24·71			23·99	1 0 3	0·1652	0·1652
s. ÷	50·7	25·30			24·57	0 0 4 β		
s.	54·5	27·20			26·45	2 0 1	0·1984	0·1988
m.	56·4	28·15			27·39	0 0 4	0·2115	0·2112
s.	60·1	30·00			29·22	2 0 2	0·2383	0·2384
sss.	64·8	32·34			31·54	2 1 1 β		
ss.	66·3	33·09			32·28	1 1 4 β		

[1] Verwaschen. [2] Koinzidenz.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl* hkl	*NaCl* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
m.[1]	69·0	34·44			33·62	2 0 3	0·3065	0·3044
m.	72·9	36·38			35·54	2 1 1	0·3377	0·3380
st.	74·4	37·13			36·28	1 1 4	0·3503	0·3504
stst.[2]	77·6	38·73	(4 2 0)	(37·70)	37·87	2 1 2 1 0 5	0·3767	0·3776 0·3764
sss.	79·8	39·83			38·96	2 0 4	0·3956	0·3968
ss.	82·2	41·03			40·14	3 0 0	0·4155	0·4176
m.	85·4	42·62			41·72	2 1 3	0·4428	0·4436
s.	86·1	42·97	4 2 2	42·06				
s.	94·5	47·16			46·21	1 0 6	0·5212	0·5216

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0464\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0132\,l^2.$$

$$c = \mathbf{6{\cdot}698}\ \text{A}\ (\pm 0{\cdot}005). \qquad a = \mathbf{4{\cdot}124}\ \text{A}\ (\pm 0{\cdot}004). \qquad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}624}.$$

Tabelle 4. *CoTe* + *NaCl*.
Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·40 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl* hkl	*NaCl* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
ss.	36·8	18·37			17·87	1 0 1 β		
sss.	37·4	18·67	2 0 0 β	18·18				
st.	40·8	20·36			19·85	1 0 1	0·1153	0·1152
m.	41·3	20·61	2 0 0	20·10				
m. +	56·2	28·05			27·49	1 0 2	0·2130	0·2130
m. +	59·4	29·65	2 2 0	29·08				
m.	61·0	30·44			29·87	1 1 0	0·2480	0·2478
ss.	69·0	34·44			33·85	1 0 3 β		
s.	74·4	37·13	2 2 2	36·53				
s.	75·5	37·68			37·08	2 0 1	0·3636	0·3630
st.	77·1	38·48			37·87	1 0 3	0·3767	0·3760
s.	86·9	43·37			42·72	2 0 2	0·4603	0·4608
s. ÷	88·3	44·07	4 0 0	43·42				
ss.	89·8	44·82	4 2 0 β	44·23				
sss.	91·6	45·72			45·05	2 1 1 β		
m. ÷	93·9	46·87			46·18	0 0 4	0·5207	0·5216
ss.[3]	101·1	50·46	(4 2 2 β)		49·72	2 1 2 β		
st.	102·1	50·96	4 2 0	50·21				
st. ÷	104·5	52·16			51·41	2 1 1	0·6110	0·6108
m.	105·9	52·85			52·10	2 0 3	0·6226	0·6238
s. ÷	106·5	53·15			52·40	1 1 4 β		
stst.[3]	116·4	58·09	4 2 2	57·33	57·33	2 1 2	0·7086	0·7086
s.	120·8	60·29			59·53	3 0 0	0·7430	0·7434
stst.	124·2	62·00			61·23	1 1 4	0·7684	0·7694

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0826\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0326\,l^2.$$

$$c = \mathbf{5{\cdot}360}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}005). \qquad a = \mathbf{3{\cdot}886}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}002). \qquad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}380}.$$

[1] Breit, Koinzidenz mit β-Linie. [2] Koinzidenz mit *NaCl* — 420. [3] Koinzidenz.

Tabelle 5. *NiTe* + *Ag*.

Cu-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 57·40 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*Ag* hkl	*Ag* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
st.	31·4	15·67			15·43	101	0·0708	0·0711
s.	34·0	16·97			16·73	002	0·0829	0·0826
m.	38·7	19·32	111	19·08		(102 β)		
ss.	41·9	20·91			20·67	110 β		
st.	43·4	21·66			21·40	102	0·1331	0·1330
s.	44·9	22·41	200	22·17				
st.	46·4	23·16			22·90	110	0·1514	0·1512
m.	56·9	28·40			28·14	201	0·2224	0·2223
m. +	58·8	29·35			29·08	103	0·2363	0·2363
st.[1]	65·2	32·54	220	32·26	32·26	202	0·2850	0·2842
ss.	67·7	33·79			33·49	211 β		
ss.	69·7	34·79	311 β	34·40				
s.	70·9	35·39			35·09	004	0·3304	0·3304
st.	75·9	37·88			37·58	211	0·3720	0·3735
m.?[2]	77·8	38·83			38·50	203	0·3874	0·3875
st.	78·3	39·08	311	38·75		(114 β)		
s.	82·4	41·12	222	40·81				
m.	83·5	41·67			41·37	212	0·4367	0·4354
m.	85·4	42·62			42·32	300	0·4533	0·4536
st.	88·9	44·37			44·07	114	0·4837	0·4816
m. +	95·3	47·56			47·26	213	0·5395	0·5387
m. ÷	98·7	49·26	400	49·01		(105)		
s. +	102·8	51·31			51·01	220	0·6042	0·6048

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0504\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}02065\,l^2.$$

$c = \mathbf{5{\cdot}354}$ Å ($\pm$ 0·005). $a = \mathbf{3{\cdot}957}$ Å ($\pm$ 0·003). $\frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}353}$.

Tabelle 6. *CrSb* + *NaCl*.

Cu-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl* hkl	*NaCl* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
m.	30·7	15·28			14·97	101	0·0667	0·0666
s.	32·5	16·18	200	15·87				
s.	38·1	18·95			18·64	102 β		
ss.	40·3	20·05			19·74	110 β		
st.	42·4	21·09			20·79	102	0·1259	0·1260
st.	44·8	22·28			21·98	110	0·1402	0·1404
s.	46·3	23·03	220	22·75				
m.	54·9	27·30			27·00	201	0·2061	0·2070
s.	56·5	28·10			27·80	112?[3]	0·2175	0·2196
st.	57·5	28·60			28·30	103	0·2248	0·2250
m.	63·1	31·40			31·10	202	0·2668	0·2664
s.	69·4	34·52			34·20	004	0·3159	0·3168
m. +	73·4	36·52			36·20	211	0·3488	0·3474

[1] Koinzidenz. [2] Nicht gut messbar. [3] Wahrscheinlich Verunreinigung.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl* *h k l*	*NaCl* φ theor.	φ korr.	*h k l*	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
m. ÷	75·5	37·58			37·25	2 0 3 (1 0 4)	0·3664	0·3654
m. ÷	76·5	38·05	4 2 0	37·70		(1 1 4 β)		
m. +	80·3	39·97			39·62	2 1 2	0·4066	0·4078
s.	82·1	40·85			40·50	3 0 0	0·4217	0·4212
st.	86·4	42·98			42·63	1 1 4	0·4588	0·4572
m.	91·9	45·70			45·35	2 0 4. 2 1 3	0·5060	{0·5040 / 0·5058
s.	111·5	55·50	6 0 0. 4 4 2	55·12				

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0468\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0198\,l^2.$$

$\mathbf{c = 5.468}$ Å (± 0·006). $\mathbf{a = 4.107}$ Å (± 0·004). $\frac{c}{a} = \mathbf{1.331}$.

Tabelle 7. Mn_xSb_y[1]) + *NaCl*.

Cu-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl* *h k l*	*NaCl* φ theor.	φ korr.	*h k l*	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
s.	27·3	13·58			13·18	1 0 1 β		
st.	30·3	15·07			14·67	1 0 1	0·0641	0·0642
s.	32·7	16·27	2 0 0	15·87				
s. +	37·0	18·40			18·00	1 0 2 β		
st. +	41·1	20·44			20·04	1 0 2	0·1173	0·1173
st.	44·9	22·35			21·93	1 1 0	0·1395	0·1395
s. +	46·6	23·18	2 2 0	22·75				
s.	49·6	24·67			24·24	1 0 3 β		
st.	55·2	27·45			27·02	1 0 3	0·2064	0·2058
s.	55·9	27·80			27·37	2 0 2 β		
ss.	57·7	28·70	2 2 2	28·27				
st.	62·2	30·95			30·50	2 0 2	0·2577	0·2568
s.[2])	65·7	32·68			32·22	{2 0 3 β / 0 0 4		
s.[2])	70·5	35·07			34·59	{2 1 2 β / 2 1 0		
st. +[2])	73·5	36·57			36·08	{2 0 3 / 2 1 1 / 1 1 4 β	0·3469	0·3453 / 0·3431
s. +	76·8	38·20	4 2 0	37·70				
m. +	79·5	39·55			39·02	2 1 2	0·3963	0·3963
st.[2])	82·8	41·20			40·64	{1 1 4 / 3 0 0	0·4240	0·4227 / 0·4185
ss.	85·7	42·65	4 2 2	42·06				
st. ÷[2])	90·4	44·97			44·30	{2 1 3 / 3 0 2 / 1 0 5	0·4878	0·4848 / 0·4893 / 0·4890

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0465\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0177\,l^2.$$

$\mathbf{c = 5.784}$ Å (± 0·006). $\mathbf{a = 4.120}$ Å (± 0·004). $\frac{c}{a} = \mathbf{1.404}$.

[1]) Abgewogenes Mengenverhältnis: Mn_1Sb_1. [2]) Breit, Koinzidenz.

Tabelle 8. Mn_xSb_y[1]) + *NaCl*.
Cu-Strahlung. $\lambda_a = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 57·85 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl* hkl	*NaCl* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
st.	30·5	15·10			14·64	1 0 1	0·0638	0·0642
st.	33·0	16·34	2 0 0	15·87				
ss.	37·5	18·57			18·08	1 0 2 β		
st.	41·6	20·60			20·10	1 0 2	0·1181	0·1180
s.	45·2	22·38			21·87	1 1 0	0·1387	0·1387
m.	47·0	23·27	2 2 0	22·75				
						2 0 1		0·2029
st.[2])	56·1	27·78			27·20	1 0 3	0·2090	0·2078
						1 1 2		0·2106
s.	58·3	28·87	2 2 2	28·27				
m.	62·6	31·00			30·36	2 0 2	0·2555	0·2568
ss.	68·3	33·82	4 0 0	33·16				
m.[2])	74·0	36·65			35·95	2 1 1	0·3447	0·3416
						2 0 3		0·3465
m.	77·6	38·43	4 2 0	37·70				
m. ÷	80·1	39·67			38·94	2 1 2	0·3948	0·3955
s.	82·6	40·91			40·18	3 0 0	0·4180	0·4162
st.	83·7	41·45			40·72	1 1 4	0·4256	0·4259
m.	86·4	42·79	4 2 2	42·06				

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}04624\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}01795\,l^2.$$

$$c = \mathbf{5{\cdot}744}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}005). \qquad a = \mathbf{4{\cdot}131}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}004). \qquad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}390}.$$

Tabelle 9. Fe_xSb_y[3]) + *NaCl*.
Cu-Strahlung. $\lambda_a = 1.539$ Å. Kameradurchmesser 57.40 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl* hkl	*NaCl* φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
st.	31·5	15·72			15·32	1 0 1	0·0698	0·0703
s. +	32·6	16·27	2 0 0	15·87				
s.	35·8	17·87			17·45	0 0 2	0·0899	0·0900
ss.	40·0	19·96			19·52	1 0 2 β		
ss.	40·9	20·41			19·97	1 1 0 β		
st.	44·4	22·16			21·71	1 0 2	0·1369	0·1378
st.	45·4	22·66			22·21	1 1 0	0·1430	0·1434
m.	46·5	23·21	2 2 0	22·75				
ss.	54·9	27·40			26·90	1 0 3 β		
m.	56·2	28·05			27·53	2 0 1	0·2137	0·2137
ss.	57·7	28·80	2 2 2	28·27				
s.	58·9	29·40			28·87	1 1 2	0·2330	0·2334
st.	61·2	30·54			30·01	1 0 3	0·2503	0·2503
m.	65·3	32·59			32·06	2 0 2	0·2819	0·2812

[1]) Abgewogenes Mengenverhältnis: Mn_3Sb_2.
[2]) Breit, Koinzidenz.
[3]) Abgewogenes Mengenverhältnis: Fe_1Sb_1.

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	NaCl hkl	NaCl φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber
ss.[1]	66·6	33·24			32·71	0 0 4 β 2 1 1 β		
sss.	70·2	35·04			34·51	2 0 3 β		
sss.	73·3	36·58			36·05	2 1 2 β		
m. +[1]	74·7	37·28			36·75	0 0 4 2 1 1	0·3579	0·3600 0·3571
m.	76·6	38·23	4 2 0	37·70				
m.	78·9	39·38			38·85	2 0 3	0·3936	0·3937
st.	82·7	41·27			40·72	2 1 2	0·4256	0·4246
s.	85·4	42·62	4 2 2	42·06				
st. +	91·8	45·82			45·25	1 1 4	0·5044	0·5034
m.	95·7	47·76			47·18	2 1 3	0·5380	0·5371
s.	100·0	49·91			49·32	2 2 0	0·5752	0·5736
s.	104·2	52·01			51·40	1 0 5	0·6107	0·6103
m.	108·3	54·05			53·43	3 1 1	0·6450	0·6439
s.	111·7	55·75	6 0 0, 4 4 2	55·12				

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0478\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0225\,l^2.$$

$$c = \mathbf{5{\cdot}130}\ \text{A}\ (\pm 0{\cdot}006). \qquad a = \mathbf{4{\cdot}064}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}004). \qquad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}262}.$$

Tabelle 10. Fe_xSb_y[2]) $+ NaCl$.

Cu-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	NaCl hkl	NaCl φ theor.	φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
m.	31·5	15·68			15·18	1 0 1	0·0686	0·0686
s.	32·9	16·38	2 0 0	15·87				
s. ÷	35·9	17·87			17·34	0 0 2	0·0888	0·0887
m.	44·5	22·16			21·58	1 0 2	0·1353	0·1351
m.	45·2	22·50			21·91	1 1 0	0·1393	0·1393
m. ÷	46·9	23·35	2 2 0	22·75				
s.	55·8	27·78			27·13	2 0 1	0·2080	0·2079
s.	58·1	28·93	2 2 2	28·27				
s.	58·7	29·21			28·54	1 1 2	0·2282	0·2280
s.	61·1	30·40			29·72	1 0 3	0·2457	0·2460
s. +	64·9	32·27			31.57	2 0 2	0·2740	0·2744
ss.	77·4	38·50	4 2 0	37·70				
st.	82·1	40·85			40·10	2 1 2	0·4150	0·4137
ss.	86·0	42·80	4 2 2	42·06				
m.	91·4	45·50			44·75	1 1 4	0·4957	0·4940

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}04643\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}02217\,l^2.$$

$$c = \mathbf{5{\cdot}168}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}004). \qquad a = \mathbf{4{\cdot}123}\ \text{Å}\ (\pm 0.003). \qquad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}253}.$$

1) Koinzidenz.

2) Abgewogenes Mengenverhältnis: Fe_3Sb_2.

Zu den Tabellen 7, 8, 9, 10. Nach V. M. Goldschmidt[1]) sind Mn_xSb_y und Fe_xSb_y magnetkiesartige Verbindungen mit Überschuss von Metall und mit den angenäherten Formeln Mn_3Sb_2 und Fe_3Sb_2. Aus den obigen Daten geht hervor, dass die Mengenverhältnisse der Komponenten, und infolgedessen die Gitterdimensionen, ziemlich stark variieren können. Die Grenzen der Variationsmöglichkeiten konnten bisher nicht näher festgelegt werden. V. M. Goldschmidt nimmt an, dass die Zusammensetzung Mn_1Sb_1 (bzw. Fe_1Sb_1) nicht erreicht werden kann. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die mit solchen Mengenverhältnissen der Komponenten dargestellten Präparate noch freies Antimon als Verunreinigung enthalten.

Tabelle 11. *CoSb* + *NaCl*.

Cu-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	*NaCl*		φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
			hkl	φ theor.				
s.[2])	29·6	14·73	2 0 0 β		14·33	1 0 1 β		
st.[2])	32·7	16·27	2 0 0	15·87	15·87	1 0 1	0·0748	0·0748
s.	40·7	20·25			19·84	1 0 2 β		
st.	45·1	22·45			22·01	1 0 2	0·1405	0·1408
st. ÷	46·6	23·19	2 2 0	22·75				
m.	48·0	23·88			23·44	1 1 0	0·1581	0·1584
s. +	57·5	28·60	2 2 2	28·27				
s. +	58·9	29·30			28·88	2 0 1	0·2334	0·2332
st.	61·3	30·51			30·09	1 0 3	0·2513	0·2508
m.[2])	67·5	33·58	4 0 0	33·16	33·16	2 0 2	0·2992	0·2992
ss.	70·0	34·82			34·40	2 1 1 β		
m.	74·1	36·87			36·43	0 0 4	0·3527	0·3520
st.	76·6	38·15	4 2 0	37·70				
st. ÷	78·8	39·20			38·75	2 1 1	0·3917	0·3916
s. +	80·7	40·15			39·70	2 0 3 1 0 4	0·4079	0·4092 0·4048
ss.	81·5	40·53			40·08	1 1 4 β		
m.	86·6	43·07			42·62	2 1 2	0·4584	0·4576
st.	92·6	46·07			45·60	1 1 4	0·5105	0·5104
m.	99·3	49·45			48·95	2 1 3 3 0 2 2 0 4	0·5689	0·5676 0·5632 0·5632
m.	103·2	51·35			50·85	1 0 5	0·6015	0·6028
m. +	111·9	55·65	6 0 0, 4 4 2	55·12				
s.	116·2	57·85			57·30	1 1 5	0·7083	0·7084

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0528\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}02200\,l^2.$$

$c = \mathbf{5{\cdot}188}$ Å ($\pm$ 0·005). $a = \mathbf{3{\cdot}866}$ Å ($\pm$ 0·003). $\frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}342}$.

[1]) Op. cit., S. 38, Fussnote.

[2]) Koinzidenz.

Tabelle 12. $NiSb + NaCl$.

Fe-Strahlung. $\lambda_{\alpha} = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·85 mm.

Intensität	$2d - s$	φ'	$NaCl$		φ	hkl	$\sin^2\varphi$	$\sin^2\varphi$
beob.	mm	Grad	hkl	φ theor.	korr.		gef.	ber.
s.[1]	37·5	18·57	2 0 0 β		18·12	1 0 1 β		
st.[1]	41·5	20·55	2 0 0	20·10	20·10	1 0 1	0·1181	0·1172
s.	57·8	28·62			28·23	1 0 2	0·2238	0·2237
s. +	59·5	29·47	2 2 0	29·08				
s. ÷	60·7	30·06			29·67	1 1 0	0·2450	0·2451
s.	74·4	36·85	2 2 2	36·53				
s.	75·4	37·34			36·96	2 0 1	0·3616	0·3623
s. +	80·1	39·67			39·30	1 0 3	0·4012	0·4012
m.[1]	88·4	43·78	4 0 0	43·42	43·42	2 0 2	0·4723	0·4688
s. ÷	89·9	44·52	4 2 0 β					
s.	91·7	45·41			45·05	2 1 1 β		
st.	102·1	50·56	4 2 0	50·21				
m. +	104·1	51·55			51·20	2 1 1	0·6073	0·6074
s.	108·8	53·88			53·53	2 0 3	0·6468	0·6463

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0817\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}03550\,l^2.$$

$$c = \mathbf{5{\cdot}133}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}005). \qquad a = \mathbf{3{\cdot}907}\ \text{A}\ (\pm 0{\cdot}003). \qquad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}314}.$$

Die Röntgenogramme dieser Stoffe lassen sich also sämtlich restlos durch eine hexagonale Struktur erklären, und zwar sind die Elementarbereiche und die Achsenverhältnisse bei allen von derselben Grössenordnung. Eine Verdoppelung oder Vervielfachung der gefundenen Gitterdimensionen ist wenig wahrscheinlich; eine solche würde den Fortfall einer Menge von möglichen Reflexen verlangen. Mit 2 Molekülen im Elementarbereiche berechnen sich die folgenden Dichten, die sehr plausibel sind:

	$CrTe$ ... 7·00	$CrSb$ ... 7·16	
	$MnTe$ ... 6·14	$MnSb$ ... 6·90	Mn_3Sb_2[2]) ... 6·33
		$FeSb$ ... 8·00	Fe_3Sb_2[2]) ... 7·11
$CoSe$ ... 7·80	$CoTe$ ... 8·80	$CoSb$ ... 8·85	
	$NiTe$ ... 8·50	($NiSb$ ... 8·70)	

Strukturdiskussion.

Es sei für das Folgende auf die Strukturdiskussion für $NiAs$ von Aminoff[3]) und auf diejenige für FeS von Alsén[4]) verwiesen. Dieselben können — mit den von den abweichenden Reflexionsvermögen folgenden Modifikationen — auf die hier behandelten Stoffe direkt angewandt

[1]) Koizidenz.

[2]) Die Grösse des „Moleküls“ im obigen Sinne ist hier eigentlich $Mn_{1\cdot2}Sb_{0\cdot8}$ bzw. $Fe_{1\cdot2}Sb_{0\cdot8}$.

[3]) Op. cit. [4]) Op. cit.

werden, indem die Pulveraufnahmen dieser Stoffe volle Analogie mit denen von *NiAs* und *FeS* zeigen. Aminoff und Alsén haben mittels Laueaufnahmen die Raumgruppendiskussion etwas vereinfachen können; das war in unseren Fällen wegen der feinkristallinen Beschaffenheit der Präparate nicht möglich. Es folgt deswegen hier — der Vollständigkeit halber — eine Übersicht der möglichen Raumgruppen ohne Berücksichtigung der Laueaufnahmen, obschon eine Diskussion der von Alsén ausgeschalteten Raumgruppen kaum erforderlich scheint. Zwei gleichzeitige zweizählige Lagen sind in den folgenden hexagonalen Raumgruppen möglich (die rhomboedrischen Raumgruppen kommen nicht in Betracht): C_{3i}^1, C_{3v}^2, C_{3v}^3, C_{3v}^4, D_3^1, D_3^2, D_{3d}^1, D_{3d}^2, D_{3d}^3, D_{3d}^4, C_{3h}^1, D_{3h}^1, D_{3h}^2, D_{3h}^3, D_{3h}^4, C_6^1, C_6^6, C_{6v}^1, C_{6v}^2, C_{6v}^3, C_{6v}^4, C_{6h}^1, C_{6h}^2, D_6^1, D_6^6, D_{6h}^1, D_{6h}^2, D_{6h}^3, D_{6h}^4.

Wenn es sich nur um zweizählige Lagen handelt, vereinfacht sich die Sache folgendermassen:

1. $C_{3i}^1 = D_3^2 = D_{3d}^3$. 2. $C_{3v}^2 = C_6^1 = C_{6v}^1$. 3. C_{3v}^3. 4. $C_{3v}^4 = C_6^6 = C_{6v}^4$.
5. $D_3^1 = C_{3h}^1 = D_{3h}^1$. 6. $D_{3d}^1 = D_{3h}^3 = C_{6h}^1 = D_6^1 = D_{6h}^1$.
7. $D_{3d}^4 = D_{6h}^2 = D_{6h}^3$. 8. D_{3h}^2. 9. $D_{3d}^2 = C_{6h}^2 = D_{3h}^4 = D_6^6 = D_{6h}^4$.
10. $C_{6v}^2 = C_{6v}^3$.

Von diesen Fällen behandelt Alsén alle ausser Fall 1 und Fall 3, die er auf Grund des holoedrischen Lauebildes ausschaltet.

Die Fälle 1 und 3 seien deswegen hier kurz besprochen. Mögliche Lagen:

Fall 1.	I.	$R[0 0 u, 0 0 \bar{u}]$	$X[0 0 v, 0 0 \bar{v}]$
	II.	$R[0 0 u, 0 0 \bar{u}]$	$X[\frac{1}{3} \frac{2}{3} v, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{v}]$
	III.	$R[\frac{1}{3} \frac{2}{3} u, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}]$	$X[\frac{1}{3} \frac{2}{3} v, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{v}]$
Fall 3.	I.	$R[0 0 0, 0 0 \frac{1}{2}]$	$X[0 0 u, 0 0 u + \frac{1}{2}]$
	II.	$R[0 0 0, 0 0 \frac{1}{2}]$	$X[\frac{1}{3} \frac{2}{3} u, \frac{1}{3} \frac{2}{3} u + \frac{1}{2}]$
	III.	$R[\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}]$	$X[\frac{2}{3} \frac{1}{3} u, \frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2}]$

Fall 1, I und Fall 3, I sind von Alsén[1]) schon als unbrauchbar verworfen worden (sie kommen auch in anderen Raumgruppen vor). Fall 3, II ist (wie auch 3, I) aus dem Grunde unbrauchbar, dass er die Elementarzelle in zwei gleiche Teilzellen zerfallen lässt, so dass der Identitätsabstand in der Richtung der c-Achse nur halb so gross wie der experimentell gefundene wird. Fall 3, III ist nach Verlegung von Origo mit 3, II identisch. Es bleiben somit nur die Fälle 1, II und 1, III übrig. Die Strukturamplituden nehmen die folgenden Gestalten an:

---

[1]) Loc. cit.

Fall 1. II. $A = 2[R \cos 2\pi l u + X \cos 2\pi (\frac{1}{3} h + \frac{2}{3} k + l v)]$.

Fall 1. III. $A = 2[R \cos 2\pi (\frac{1}{3} h + \frac{2}{3} k + l u) + X \cos 2\pi (\frac{1}{3} h + \frac{2}{3} k + l v)]$.

Eine erschöpfende Diskussion bietet hier gewisse Schwierigkeiten, indem die von den Parametern unabhängigen Reflexe zur Entscheidung nicht zweckmässig erscheinen. Im Falle 1, III erhalten freilich die Reflexe 100 und 200 anscheinend zu grosse Amplituden. Die folgende Überlegung wird jedoch zeigen, dass beide Strukturen — wenigstens mit überwiegender Wahrscheinlichkeit — als unbrauchbar verworfen werden können: Der Reflex 111 ist in sämtlichen Aufnahmen unsichtbar. Seine Amplitude ist für beide Fälle (1, II und 1, III)

$$A = 2 (R \cos 2\pi u + X \cos 2\pi v).$$

Wenn man voraussetzen darf, dass die Amplitude von 111 für sämtliche Stoffe wirklich gleich Null ist, so müssen im obigen Ausdruck die R-Amplitude für sich und die X-Amplitude für sich beide gleich Null sein. Sonst könnte nämlich bei verschiedenen Verhältnissen der Reflexionsvermögen von R und X[1]) die resultierende Amplitude nicht immer gleich Null werden. Hierbei wird ausserdem vorausgesetzt, dass die Parameterwerte bei den verschiedenen Stoffen nicht zu stark variieren, oder wenigstens dass sie nicht in einer ganz bestimmten, von den relativen Reflexionsvermögen der Komponenten abhängigen Weise variieren, welche Voraussetzung ja sehr zulässig scheint. Man erhält also: $\cos 2\pi u = 0$ und $\cos 2\pi v = 0$.

Dies verlangt, dass u und v gleich $\frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ sein müssen. Mit diesen Parameterwerten erhält in den beiden Fällen (1, II und 1, III) der Reflex 112 maximale Intensität $[A = -2 (R + X)]$, während 112 in den Aufnahmen einer sehr schwachen oder unsichtbaren Linie entspricht. 110 $[A = 2 (R + X)]$, der wegen dem kleineren Häufigkeitsfaktor eine etwas kleinere berechnete Intensität als 112 erhält, ist dagegen in sämtlichen Aufnahmen durch eine kräftige Linie vertreten. Diese Spezialfälle mit den Parametern $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ sind übrigens schon von Alsén und Aminoff diskutiert worden.

Die Diskussion der übrigen möglichen Raumgruppen ist, wie erwähnt, von Aminoff und Alsén durchgeführt worden. Alsén fand, dass nur die folgenden Lagen die Beobachtungen genügen:

$R[0 0 0, 0 0 \frac{1}{2}]$. $X[\frac{1}{3} \frac{2}{3} u, \frac{2}{3} \frac{1}{3} (u + \frac{1}{2})]$. Raumgruppe C_{6v}^4. (C_6^6, C_{3v}^4).

Er zeigte ausserdem, dass der Parameter sehr nahe gleich $\frac{1}{4}$ sein muss. Alsén hat auch den Magnetkies auf Polarität in der Richtung

[1]) Wie z. B. bei dem Paare $CoSe$ und $CoTe$.

der c-Achse geprüft; das Ergebnis war negativ. Dies spricht für einen Parameterwert von genau $\frac{1}{4}$, so dass man also die folgenden Lagen erhält:

$$R[000,\ 00\tfrac{1}{2}] \qquad X[\tfrac{1}{3}\tfrac{2}{3}\tfrac{1}{4},\ \tfrac{2}{3}\tfrac{1}{3}\tfrac{3}{4}].$$

Hierdurch geht C_{6v}^4 in die höchstsymmetrische Raumgruppe D_{6h}^4 über. Diese Lagen sind übrigens auch in D_{3h}^1, D_6^6, C_{6h}^2 und D_{3d}^2 möglich.

In den nachstehenden Tabellen wird gezeigt, dass diese Lagen auch für die hier behandelten Stoffe gute Übereinstimmung mit der Beobachtung liefern. Für *CoSe* ist das Verhältnis der Reflexionsvermögen der Komponenten gleich 4 : 5 gesetzt. Diese Verbindung wird in der ersten Tabelle behandelt. Für die übrigen Verbindungen ist dasselbe Verhältnis gleich 1 : 2 angenommen, sie werden in der zweiten Tabelle summarisch behandelt. Die Strukturamplitude lautet:

$$A = R\,(1 + e^{\pi i l}) + 2X\cos 2\pi\,(\tfrac{1}{3}h + \tfrac{2}{3}k + \tfrac{1}{4}l),$$

oder, da l immer eine ganze Zahl ist:

$$A = R\,(1 + \cos \pi l) + 2X\cos 2\pi\,(\tfrac{1}{3}h + \tfrac{2}{3}k + \tfrac{1}{4}l).$$

Die Intensitäten wurden nach der folgenden Formel berechnet:

$$I = \frac{f \cdot A^2}{Lo},$$

f = Häufigkeitsfaktor, Lo = Lorenzfaktor.

Tabelle 13. Vergleich zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten für *CoSe* ($R = 4$, $X = 5$).

hkl	I ber.	I gesch.	hkl	I ber.	I gesch.
001	0	0	201	11	s. +
100	3	0	112	0·6	0
101	35	st.	202	20	st.
002	0·3	0	004	8	s.
102	46	stst.	113	0	0
110	32	st.	104	1	0
003	0	0	210	0·8	0
111	0	0	203	7	m
200	0·7	0	211	12	st.?
103	13	m.	212	25	stst.

Wie man sieht, sind die geschätzten Intensitäten für die in der Tabelle 14 (S. 150) aufgeführten Stoffe nicht genau die gleichen; das ist ja auch nicht zu erwarten, denn das Verhältnis der Reflexionsvermögen der Komponenten ist ja für alle diese Stoffe sicherlich nicht genau dasselbe. Es scheint jedoch nicht zweckmässig zu sein, eine genauere Abschätzung der verschiedenen Reflexionsvermögen zu versuchen. Die

Tabelle 14.

Vergleich zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten.

$h\,k\,l$	I ber. $R=1$ $X=2$	I geschätzt									
		CrTe	*MnTe*	*CoTe*	*NiTe*	*CrSb*	Mn_xSb_y [1]	Mn_xSb_y [2]	Fe_xSb_y [1]	Fe_xSb_y [2]	*CoSb*
001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
002	3·3	0	?	?	0	0	0	0	ss.	ss.	0
101	55	st.	st.	st.	st.	m.	st.	st.	st.	m.	st.
102	44	st.	st.	st.	st.	st.	st. +	st.	st.	m.	st.
003	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
110	36	m. +	st. ÷	m.	st.	m. ÷	m. +	s.	st.	m.	m.
111	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
103	21	st.	m. +	st.	st.	st.	st.	st. ? [3]	st.	s.	st.
200	0	0	0	0	0	0	?	0	0	0	0
112	6	?	?	?	?	s. ?	?	?	s. ?	s. ?	0
004	8	s.	m. +	m. ÷	s.	s.	s. ÷	?	? [3]	?	m.
201	17	m.	s.	s.	m.	m.	m. ? [3]	st. ? [3]	m.	s.	s. +
202	19	m. ÷	s.	m.	m.	m.	m. +	m.	m.	s. +	m.
104	0	ss. ?	0	0	0	? [3]	0	0	0	0	?
113	0	0	0	0	0	?	?	0	0	0	0
203	11	m. ÷	m.	m.	m.	m.	st. ? [3]	m. ? [3]	m.	?	s. ÷
005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
210	0	0	0	0	0	0	?	0	0	0	0
114	30	m. +	st.	stst.	m.	st. +	stst.	st.	st. +	m.	st.
211	20	m. +	m. +	m. +	m. +	m.	st. ? [3]	m. ? [3]	m. + ? [3]	?	st. ÷
105	9	s.	? [3]	—	s. ÷	m. ?	?	—	s.	?	m.
212	23	m.	st. ? [3]	st.	m.	m.	st.	m. ÷	st.	st.	m.
204	0	0	0	—	0	?	0	—	0	—	?
300	12	m. ?	—	s.	m.	s.	?	s.	—	—	?

erhaltenen Aufnahmen eignen sich nicht alle für eine sehr genaue Abschätzung der Intensitäten, zum Teil aus dem Grunde, dass die Präparate nicht immer ganz frei von Verunreinigungen waren. Die Übereinstimmung mit den berechneten Intensitäten ist jedoch, wie man sieht, so gut wie man es verlangen kann. Eine anscheinend reelle Ausnahme kommt bei den Stoffen *MnTe*, *CoTe* und *CoSb* vor: der Basisreflex 004 zeigt hier nämlich eine zu grosse beobachtete Intensität, obschon seine berechnete Intensität ihren Maximalwert hat $[A = 2(R + X)]$. Wenn dies nicht auf Verunreinigungen oder anderen Zufälligkeiten beruht, kann man annehmen, dass es seinen Grund in einer vorherrschenden Form der Pulverpartikeln hat, so wie Verfasser es bei SnS_2 fand[4]), und zwar müsste hier das Pulver wesentlich aus

[1]) Abgewogenes Mengenverhältnis: Mn_1Sb_1 bzw. Fe_1Sb_1.

[2]) Abgewogenes Mengenverhältnis: Mn_3Sb_2 bzw. Fe_3Sb_2.

[3]) Koinzidenz.

[4]) Norsk geol. tidsskr. **9**, 226 (1926).

Täfelchen nach der Basis bestehen. Eine solche Beschaffenheit der betreffenden Pulver konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden; das Präparat von *MnTe* zeigte jedoch sehr deutlich eine dünntafelige Ausbildung der Kristalle.

Für die Verbindungen mit der angenäherten Zusammensetzung R_3X_2 muss das Verhältnis der Reflexionsvermögen zwischen 1:2 und 1:1 liegen. Mn_3Sb_2 und Fe_3Sb_2 sollten somit andere Intensitäten als die übrigen Verbindungen aufweisen. Dies lässt sich aber mit Sicherheit nicht nachweisen, denn die Intensitäten lassen sich mit der erforderlichen Genauigkeit nicht beobachten.

Wir können es also als festgestellt betrachten, dass die hier untersuchten Verbindungen sämtlich den Strukturtypus *NiAs* realisieren. Da dieser Typus nach Alsén der höchstsymmetrischen Raumgruppe angehört und somit parameterfreie Lagen aufweist, können wir nun die kleinsten Partikelabstände mit grosser Genauigkeit berechnen. Es ergeben sich die folgenden Abstände (in Å ausgedrückt):

	Cr - Te = 2·774	*Cr–Sb* . . . . = 2·738	
	Mn - Te = 2·912	*Mn–Sb* (aus Mn_1Sb_1) = 2·785	*Mn–Sb* (aus Mn_3Sb_2) = 2·785
		Fe–Sb (aus Fe_1Sb_1) = 2·673	*Fe–Sb* (aus Fe_3Sb_2) = 2·708
Co - Se = 2·470	*Co - Te* = 2·615	*Co–Sb* . . . . = 2·582	
	Ni - Te = 2·649	*Ni–Sb* . . . . = 2·595	

Die Fehlergrenzen können hier gleich ± 0·002 bis ± 0·003 angenommen werden.

Man sieht, dass die zwei Varianten von Mn_xSb_y trotz der verschiedenen Achsenverhältnisse den gleichen Abstand *Mn—Sb* aufweisen. Dies ist dagegen nicht bei den Verbindungen Fe_xSb_y der Fall. Das Gitter der eisenreicheren Variante ist gegenüber demjenigen der eisenärmeren sehr merkbar ausgedehnt. Dies scheint zu einem Widerspruche zu führen, nämlich dass das *Fe*-Atom grösser als das *Sb*-Atom und auch grösser als das *Mn*-Atom sein muss, während ja die obige Tabelle zeigt, dass *Mn—Sb* grösser als *Fe—Sb* ist. Man muss also die Erklärung in den noch ungenügend bekannten Polarisationseigenschaften suchen, oder man könnte annehmen, dass ein Teil des überschüssigen Eisens in die Zwischenräume des Gitters eingedrungen sei und so die Ausdehnung des Gitters bewirke.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, dass die Kristallstrukturen der Verbindungen *CoSe*, *CrTe*, *MnTe*, *CoTe*, *NiTe*, *CrSb*, Mn_xSb_y, Fe_xSb_y, *CoSb* dem *NiAs*-Typus angehören. Für diese Verbindungen und ausserdem für *NiSb* wurden Präzisionsmessungen der Gitterdimensionen ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen seien hier zusammengestellt. Zum Vergleich seien Alséns Daten für *FeSe* und *NiSe* beigefügt.

RX	*c*	*a*	$\frac{c}{a}$	*R—X*
FeSe	5·87	3·61	1·62	2·55
CoSe	5·278	3·614	1·460	2·470
NiSe	5·33	3·66	1·46	2·50
CrTe	6·211	3·981	1·560	2·774
MnTe	6·698	4·124	1·624	2·912
CoTe	5·360	3·886	1·380	2·615
NiTe	5·354	3·957	1·353	2·649
CrSb	5·468	4·107	1·331	2·738
Mn_1Sb_1	5·784	4·120	1·404	2·785
Mn_3Sb_2	5·744	4·131	1·390	2·785
Fe_1Sb_1	5·130	4·064	1·262	2·673
Fe_3Sb_2	5·168	4·123	1·253	2·708
CoSb	5·188	3·866	1·342	2·582
NiSb	5·133	3·907	1·314	2·595

Die in der obigen Zusammenstellung angeführten Formeln für die Antimonverbindungen von *Mn* und *Fe* sind als angenäherte empirische Ausdrücke für die Mengenverhältnisse der Komponenten aufzufassen, indem diese Verbindungen magnetkiesartige Mischkristalle mit teilweisem Ersatz der einen Komponente durch die andere bilden. Es ist wahrscheinlich, dass dies auch für die übrigen hier behandelten Stoffe gilt. Die strukturell korrekte allgemeine Formel der Verbindungen mit *NiAs*-Struktur wäre somit folgendermassen zu schreiben:

$R_{1+b}X_{1\div b} = R(X_{1\div b}R_b)$, [z. B. $Mn_3Sb_2 = Mn_{1\cdot 2}Sb_{0\cdot 8} = Mn\,(Sb_{0\cdot 8}Mn_{0\cdot 2})$], wobei b einen variablen positiven echten Bruch bedeutet und R und X nach Bedarf vertauscht werden können.

Die Relationen zwischen den kleinsten Partikelabständen bei diesen verschiedenen *NiAs*-Strukturen sind von V. M. Goldschmidt[1]) aus-

[1]) Op. cit.

führlich behandelt worden. Hier sei nur auf die allmählichen Variationen des kleinsten Partikelabstands mit wachsender Atomnummer des Metalls aufmerksam gemacht. Diese Variationen laufen in den drei Reihen der Selenide, Telluride und Antimonide — so weit wir sie verfolgen können — einander parallel. So finden wir bei den *Co*-Verbindungen Minima, bei den *Mn*-Verbindungen Maxima. Die Amplitude der Variationen ist jedoch bei den Telluriden bedeutend grösser als bei den Antimoniden; dies muss in Verschiedenheiten der Polarisationseigenschaften von *Te* und *Sb* den betreffenden Metallen gegenüber begründet sein.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
Mai 1927.

Die Gitterkonstanten von *CaO, CaS, CaSe, CaTe.*

Von

Ivar Oftedal.

(Eingegangen am 21. 5. 27.)

Da V. M. Goldschmidt für seine Arbeiten über die Eigenschaften der Kristalle neue unter sich vergleichbare Bestimmungen der Gitterkonstanten der Reihe *CaO—CaS—CaSe—CaTe* wünschenswert fand, habe ich als einer seiner Mitarbeiter Präzisionsmessungen an diesen Stoffen ausgeführt. Meine Ergebnisse sind bereits von ihm zitiert worden[1]).

Die benutzten Präparate wurden von V. M. Goldschmidt hergestellt; das Oxyd wurde im Acetylen-Sauerstoff-Gebläse gesintert, Sulfid, Selenid und Tellurid wurden durch Überleiten der Metalloiddämpfe über metallisches Calcium im Wasserstoffstrome dargestellt, bei einer Temperatur von etwa 500° C. Durch Anwendung eines grossen Überschusses von Wasserstoff wurde die Bildung von Polysulfiden nach Möglichkeit verhindert.

Die Messungen wurden mittels Pulveraufnahmen des zu untersuchenden Stoffes in Mischung mit einer Vergleichssubstanz (Verfahren von Wyckoff) ausgeführt. Als Vergleichssubstanz diente ein durchsichtiger mitteldeutscher Steinsalzkristall, dessen Gitterkonstante gleich 5·628 Å angenommen wird. Die Aufnahmen wurden im Mineralogischen Institut Oslo von den Herren E. Broch und K. Stenvik hergestellt.

Bemerkungen zu den Tabellen.

Unter $2d - s$ stehen die direkten Ergebnisse der Ausmessung mit Abzug der Stäbchendicke. φ' bezeichnet die aus $2d - s$ und „Kameradurchmesser" berechneten (rohen) Glanzwinkel. Der über jeder Tabelle

---

1) Geochem. Verteilungsgesetze VIII, Vid. Akad. Skr. Oslo, I (1926) Nr. 8, S. 42 und 146.

angegebene „Kameradurchmesser“ ist ein früher bestimmter Durchschnittswert für die betreffende Kamera. φ theor. bedeutet die aus der bekannten Wellenlänge und der bekannten Gitterkonstante berechneten Glanzwinkel für $NaCl$ (Steinsalz). Durch Vergleich dieser φ-Werte mit den entsprechenden φ'-Werten ergibt sich eine (meistens variable) Korrektion, die durch Interpolation für jede der übrigen Interferenzstreifen festgelegt wird. So entsteht die Kolonne mit Überschrift φ korr., die also die korrigierten Glanzwinkel für den untersuchten Stoff enthält. Die übrigen Kolonnen dürften selbstverständlich sein. Bei der Berechnung der Konstante q (Mittelwert) ist den inneren und den unscharfen Interferenzstreifen ein geringeres Gewicht beigelegt worden. Bei der Berechnung der Fehlergrenzen sind dieselben Streifen fortgelassen worden. Von den wahrgenommenen Interferenzstreifen ist eine Anzahl aus den Tabellen fortgelassen worden, so sämtliche β-Linien, die ja die Ergebnisse nicht verbessern können; ebenso einige schwache von Verunreinigungen stammende Linien, besonders in der CaO-Aufnahme.

Um die volle Ausbeute dieser Wyckoffschen Methode zu erhalten, muss man dafür sorgen, dass die vom $NaCl$ (Vergleichssubstanz) und die vom untersuchten Stoffe stammenden Linien nicht zu verschiedene Intensitäten aufweisen. Sonst werden die Messungsresultate nicht direkt vergleichbar. Das Auge beurteilt die Lagen einer starken und einer schwachen Linie nicht ganz in derselben Weise. Wie man aus Tabelle 3 sieht, befriedigt die benutzte Aufnahme von $CaSe + NaCl$ nicht gut diese Forderung; die $NaCl$-Linien sind bedeutend schwächer als die $CaSe$-Linien. Die Aufnahme war jedoch im übrigen sehr gut, und bei der Ausmessung wurden die erwähnten Verschiedenheiten der Intensitäten nach Möglichkeit berücksichtigt.

Die Kristallstrukturen von CaO, CaS und $CaSe$ sind schon erforscht; sie gehören dem Typus $NaCl$ an. Die in den Tabellen 1 bis 3 verzeichneten beobachteten Intensitäten bestätigen, wie man leicht sieht, diesen Strukturtypus. $CaTe$ ist eine nicht früher untersuchte Verbindung. Aus diesem Grunde ist in Tabelle 4 eine Kolonne mit berechneten Intensitäten für $CaTe$ beigefügt, und zwar sind die Intensitäten bei Voraussetzung der $NaCl$-Struktur berechnet. Wie man sieht ist die Übereinstimmung befriedigend. Die zweite Möglichkeit, die Zinkblendestruktur, muss verworfen werden; sie verlangt unter anderem, dass der Reflex 420 sehr viel schwächer als 422 sein soll, was der Beobachtung entschieden widerspricht.

Tabelle 1. $CaO + NaCl$.
Fe-Strahlung. $Fe_{K\alpha} = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

$2d - s$ in Millimeter	φ' in Grad	*NaCl*		*CaO*			Intensität beob.
		$h k l$	φ theor.	φ korr.	$\sin^2\varphi = q \cdot x$	$h k l$	
41·3	20·55	2 0 0	20·10				st.
48·5	24·12			23·70	0·04040 · 4	2 0 0	st.
59·3	29·49	2 2 0	29·08				st.
70·7	35·16			34·71	0·04055 · 8	2 2 0	st. +
74·4	37·00	2 2 2	36·53				s. +
85·4	42·46			41·95	0·04063 · 11	3 1 1	st.
88·3	43·91	4 0 0	43·42				m.
90·0	44·75			44·25	0·04057 · 12	2 2 2	st.
102·1	50·77	4 2 0	50·21				stst.
109·0	54.20			53·60	0·04049 · 16	4 0 0	m.
116·6	57·98	4 2 2	57·33				stst.
124·9	62·10			61·38	0·04055 · 19	3 3 1	m.

$q = 0{\cdot}04055$. $\quad a = \mathbf{4{\cdot}802}$ Å. $\quad$ Fehlergrenzen $\pm 0{\cdot}005$ Å.

Tabelle 2. $CaS + NaCl$.
Cu-Strahlung. $Cu_{K\alpha} = 1{\cdot}539$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

$2d - s$ in Millimeter	φ' in Grad	*NaCl*		*CaS*			Intensität beob.
		$h k l$	φ theor.	φ korr.	$\sin^2\varphi = q \cdot x$	$h k l$	
32·5	16·16	2 0 0	15·87				stst.[1]
46·4	23·08	2 2 0	22·75				stst.[1]
57·6	28·64	2 2 2	28·27				m.—st.[1]
67·4	33·52	4 0 0	33·16				m.[1]
75·5	37·54			37·19	0·01827 · 20	4 2 0	st.
76·5	38·05	4 2 0	37·70				st.
101·3	50·37			50·02	0·01835 · 32	4 4 0	s.
102·6	51·02	4 4 0	50·67				s.—m.
110·0	54·70			54·27	0·01830 · 36	6 0 0, 4 4 2	st.
111·7	55·55	6 0 0, 4 4 2	55·12				st.
119·2	59·28			58·86	0·01832 · 40	6 2 0	m.—st.
121·2	60·27	6 2 0	59·85				m.—st.

$q = 0{\cdot}01831$. $\quad a = \mathbf{5{\cdot}686}$ Å. $\quad$ Fehlergrenzen $\pm 0{\cdot}005$ Å.

[1]) Infolge des kleinen Unterschieds zwischen den Kantenlängen von *NaCl* und *CaS* sind die inneren Interferenzstreifen Koinzidenzen. Wie man sieht müssen aber die äusseren Kanten dieser Streifen vom *NaCl* stammen; sie sind deshalb in die Tabelle mitgenommen. Ihre beobachteten Intensitäten sind freilich nicht sehr zuverlässig.

Tabelle 3. *CaSe + NaCl.*

Cu-Strahlung. $Cu_{K\alpha} = 1·539$ Å. Kameradurchmesser 57·60 mm.

$2d - s$ in Millimeter	φ' in Grad	*NaCl*		*CaSe*			Intensität beob.
		h k l	φ theor.	φ korr.	$\sin^2\varphi = q \cdot x$	*h k l*	
30·9	15·37			15·08	0·01693 · 4	2 0 0	st.
32·5	16·16	2 0 0	15·87				s.
44·0	21·89			21·60	0·01694 · 8	2 2 0	stst.
46·3	23·03	2 2 0	22·75				s.
52·1	25·91			25·61	0·01699 · 11	3 1 1	s.
54·5	27·10			26·80	0·01694 · 12	2 2 2	st.
57·3	28·50	2 2 2	28·27				s. ÷
72·3	35·95			35·60	0·01694 · 20	4 2 0	stst.
76·5	38·05	4 2 0	37·70				s.
80·3	39·93			39·58	0·01692 · 24	4 2 2	stst.
96·2	47·84			47·44	0·01695 · 32	4 4 0	m.
104·1	51·77			51·37	0·01695 · 36	6 0 0, 4 4 2	stst.
112·3	55·85	(6 0 0, 4 4 2)	(55·12)	55·45	0·01695 · 40	6 2 0	st.
121·2	60·27	6 2 0	59·85				st.

$q = 0·01694$. $\boldsymbol{a = 5·912}$ Å. Fehlergrenzen $\pm 0·003$ Å.

Tabelle 4. *CaTe + NaCl.*

Cu-Strahlung. $Cu_{K\alpha} = 1·539$ Å. Kameradurchmesser 57·40 mm.

$2d - s$ in Millimeter	φ' in Grad	*NaCl*		*CaTe*			Intensität	
		h k l	φ theor.	φ korr.	$\sin^2\varphi = q \cdot x$	*h k l*	ber.	beob.
29·0	14·47			14·02	0·01467 · 4	2 0 0	10	m.
32·7	16·32	2 0 0	15·87					st.
41·2	20·56			20·01	0·01465 · 8	2 2 0	10	st.
46·8	23·36	2 2 0	22·75					m.
48·7	24·31			23·68	0·01467 · 11	3 1 1	3	ss.
50·9	25·40			24·75	0·01461 · 12	2 2 2	5	m.
58·1	29·00	2 2 2	28·27					s.—m.
59·5	29·70			29·00	0·01469 · 16	4 0 0	3	ss.
etwa 65·4					diffus	3 3 1	2	s?
67·2	33·54	(4 0 0)	(33·16)	32·84	Koinzidenz[1]	4 2 0	8	st.
74·4	37·13			36·27	0·01471 · 24	4 2 2	7	st.
76·9	38·38	4 2 0	37·70					st.
85·8	42·82	4 2 2	42·06					m.
88·2	44·02			43·26	0·01468 · 32	4 4 0	3	s.

[1]) Die *NaCl*-Linie 4 0 0 ist sehr schwach und kann somit die Intensität der mit ihr zusammenfallenden *CaTe*-Linie 4 2 0 nicht merkbar beeinflussen.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

$2d - s$ in Millimeter	φ' in Grad	*NaCl*		*CaTe*			Intensität	
		h k l	φ theor.	φ korr.	$\sin^2 \varphi = q \cdot x$	*h k l*	ber.	beob.
93.5	46.67			45.91	0.01474 · 35	5 3 1	2	s.—m.
95.0	47.41			46.65	0.01469 · 36	{6 0 0, 4 4 2}	6	st. +
101.9	50.86			50.10	0.01472 · 40	6 2 0	4	st.
109.0	54.40			53.63	0.01474 · 44	6 2 2	4	st. +
112.0	55.90	{6 0 0, 4 4 2}	55.12					st. +
116.4	58.09			57.23	0.01473 · 48	4 4 4	1	m.
121.8	60.79	6 2 0	59.85					st.
124.1	61.94			61.00	0.01471 · 52	6 4 0	3	m.

$q = 0.01471$. $a =$ **6.345** Å. Fehlergrenzen ± 0.008 Å.

Zusammenfassung.

I. Es wurden mittels Pulveraufnahmen Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten von *CaO*, *CaS*, *CaSe* und *CaTe* ausgeführt. Die Ergebnisse seien hier zusammengestellt.

Formel	$\mathring{a}$	Fehlergrenzen
CaO	4.802 Å	± 0.005 A
CaS	5.686 Å	± 0.005 Å
CaSe	5.912 Å	± 0.003 Å
CaTe	6.345 Å	± 0.008 Å

Frühere Bestimmungen haben die folgenden Werte ergeben:

CaO	$a = 4.77 \pm 0.05$	W. Gerlach[1])
	$a = 4.790 \pm 0.004$	W. P. Davey[2])
CaS	$a = 5.600 \pm 0.008$	S. Holgersson[3])
	$a = 5.686 \pm 0.006$	W. P. Davey[2])
CaSe	$a = 5.914 \pm 0.006$	W. P. Davey[2])
CaTe	$a = 6.343$	V. M. Goldschmidt[4])

II. Die Zugehörigkeit des *CaTe*- zum *NaCl*-Typus wurde bewiesen.

[1]) Zeitschr. f. Physik **9**, 184 (1922).
[2]) Physik. Rev. **21**, 213 (1923).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **126**, 179 (1923).
[4]) Geochem. Verteilungsgesetze VIII, Vid. Akad. Skr. Oslo I (1926). Nr. 8, S. 42.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
Mai 1927.

Bücherschau.

Geschichte der Atomistik vom Mittelalter bis Newton von Kurt Lasswitz. 2 Bände, 1127 Seiten. Zweite, mit der ersten übereinstimmende Auflage. Leopold Voss, Leipzig 1926.

Der Verfasser beginnt mit der Stellungnahme der Kirchenväter zur Korpuskulartheorie, erläutert die atomistischen Vorstellungen, die in der jüdischen und arabischen Philosophie auftraten, und gelangt über Agrippa und Valentinus zu Paracelsus. Sehr ausführlich werden die atomistischen Ideen besprochen, die zur Zeit der Renaissance und des Barock (Giordano Bruno) lebendig waren, und über die vielen grossen Namen hinweg, die die rationalistische Geisteshaltung des 17. Jahrhunderts bezeichnen, geht die Darstellung zu Spinoza und Leibniz. Gerade der Bericht über die Leibnizsche Physik und über die vielen anderen physikalischen Theorien dieser Zeit ist für den Naturwissenschaftler, der zum Lesen der Originalarbeiten der Philosophen nur selten gelangen wird, sehr anregend. Den Beschluss bildet ein Ausblick auf die Physik Newtons, der ja in den gleichen Jahrzehnten wirkte. Aber ein pragmatisch-historischer Stoff kann wohl niemals wesentlich anders als chronologisch angeordnet werden, und darum lässt sich die Besonderheit des vorliegenden Werkes so nicht kennzeichnen.

Die Beschäftigung mit der Geschichte der naturwissenschaftlichen Entdeckungen ist heute bei Naturwissenschaftlern und wohl auch bei Geisteswissenschaftlern kaum sehr beliebt, und die Gründe sind leicht zu verstehen: da der Inhalt und meist auch die Reihenfolge solcher Entdeckungen durch ihr Objekt, eben die Natur, zwingend festgelegt sind, bleibt lediglich das Tempo des Fortschreitens darin — das Korrelat des psychologischen Interesses an ihnen — charakteristisch für die verschiedenen Punkte der historischen Zeit. Und heute gerade ist das Tempo so schnell, dass die aktuellen Probleme es zu gar keiner längeren Geschichte mehr bringen — sie werden manchmal gelöst und meistens bald von Grund aus umgedeutet —, so dass auch dem Naturwissenschaftler aus der Einsicht in ihre Vorgeschichte ein vertieftes Verständnis ihrer gegenwärtigen Lage im allgemeinen nicht mehr erwächst. Aber anders steht es mit den grossen Theorien aus vergangener Zeit. Durch wenige Beobachtungen weit unterbestimmt erfahren sie ihre Ausgestaltung durch die grossen Kräfte, die in der allgemeinen Geisteslage ihrer Zeit wirksam sind, und ihre dialektische Bewegung spiegelt auf beschränktem und übersichtlichem Felde das Spiel der Spannungen wieder, die den Gang der Geistesgeschichte bestimmen. Es macht nun den besonderen Wert des vorliegenden Werkes aus, dass den Fäden, die den jeweiligen Zustand der atomistischen Theorie mit der Lage und der geistigen Haltung seiner Zeit verknüpfen, aufs Gründlichste nachgegangen wird, so dass ein gar nicht kleiner Ausschnitt aus der Geschichte der Philosophie entsteht, und dass hierbei das Zentralproblem eben immer das der Materie bleibt, also eins, dessen Bedeutung dem Naturwissenschaftler unmittelbar einleuchtet, gibt dem Buche gerade für den Naturwissenschaftler seinen besonderen Reiz. Und eine historische Extrapolation deutet sich an: Wie das Wachsen des Erfahrungsschatzes die gültigen Denkmöglichkeiten mehr und mehr einengt, bis schliesslich seine Fülle zurückwirkt und der naturwissenschaftliche Wissensbestand zum bestimmenden Faktor der allgemeinen Geisteslage wird — ein Kennzeichen unserer Zeit.

Diese Geschichtsschreibung ist wie jede auch durch die geschichtliche Lage der Zeit bestimmt, in der sie entstanden ist. Das Buch ist der unveränderte Abdruck einer ersten Auflage von 1889, also aus einer Zeit, in der ein historizistisches Bildungsideal das populäre Bewusstsein und auch führende Naturforscher (Helmholtz, A. W. Hoffmann) unbedingt beherrschte. Das hat sich heute sehr verändert, und wir sehen heute gern mehr als eine Entwicklung post eventum verständlich gemacht. Nun hat die Naturwissenschaft heute ausser über das Wirklichkeitsproblem hinweg zur Erkenntnistheorie noch eine andere, neuerdings wieder fruchtbare Beziehung zur Geisteswissenschaft: nämlich durch die Arbeiten Köhlers und Wertheimers über die Gestalttheorie hinweg zur Psychologie, in der ja Naturwissenschaft und Geisteswissenschaft koinzidieren. Und hier regt nun die Betrachtung der alten theoretischen Physik zu mancher Überlegung an über den Gestaltcharakter der vereinfacht unterstellten Phänomene und die gestalthafte Geschlossenheit der theoretischen Konzeptionen.

Schliesslich hat das Buch noch eine gewisse aktuelle Beziehung. Der Name Newtons ist heute, durch den Schreibefleiss vieler Bewunderer auf der ganzen zivilisierten Erde, von hellem Jubiläumsruhm umglänzt. Das Schlusskapitel dieses nüchternen Buches, in dem niemals glorifiziert wird, zeigt aufs Eindringlichste, wie eine besondere Begabung das dialektische Gewebe, das den Erkenntnisbestand einer Zeit enthielt, nicht fortspann, sondern prophetisch durchbrach. *Günther.*

Das rauchlose Pulver von Prof. Dr. H. Brunswig. 489 Seiten mit 52 Zahlentafeln und 67 Abbildungen. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig, 1926. Geb. M. 24.–.

Das vorliegende 8. Heft des Werkes von R. Escales über die Explosivstoffe stellt eine übersichtliche Zusammenfassung des in der Sprengstoffliteratur und den zahlreichen Patenten niedergelegten sehr vielseitigen Tatbestandes dar. Der Verfasser hat hier eine sehr verdienstvolle Arbeit geleistet. Es ist für den Wissenschaftler nunmehr möglich, dieses Material zu verwenden, ohne dass es nötig wäre, sich durch eine riesige Literatur hindurchzulesen. Vorteil wird vor allem der Kinetiker und der Kolloidforscher haben. Der erstere kann sich auf einem Teilgebiet informieren, das ihm nicht alltäglich zur Verfügung steht und eine subtile experimentelle Technik erfordert. Viel Anregendes bieten die Ausführungen über die kolloiden Phänomene.

Im einzelnen gliedert sich das Buch in folgende Teile: im ersten wird die Herstellung des gelatinierten Pulvers besprochen. Der zweite Teil behandelt die Arbeitsfähigkeit des neuen Treibmittels, wobei die äusseren physikalisch-chemischen und die innerballistischen Bedingungen des Schusses zur Sprache kommen. Der dritte Teil bespricht die Verfahren der Prüfung; der letzte handelt von der Handhabung des Pulvers (Sicherheitsmassnahmen, gesetzliche Vorschriften und Verordnungen).

Das Buch sollte jeder Chemiker und insbesondere Physikochemiker einmal zur Hand genommen haben. *M. Kröger.*

Katalytischer Zerfall des Ammoniaks[1].

Von

Georg-Maria Schwab.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 6. 27.)

Nachdem die Spaltung des Methans[2]) Beiträge hauptsächlich zu der Frage nach der Natur der Aktivierungswärme und ihrer Verringerung durch Adsorption geliefert hatte, sollte nunmehr das Beobachtungsmaterial erweitert werden durch Heranziehung des Ammoniaks, dessen Zerfall bekanntlich ebenfalls bei hohen Temperaturen vollständig und praktisch nur katalytisch vor sich geht. Es zeigte sich, dass hier der Vorgang erheblich verwickelter verläuft, so dass er nicht für die erwähnten energetischen Fragen, sondern mehr für Fragen nach Wesen und Verhalten der Adsorptionsschichten in Betracht kommt.

Frühere Beobachtungen.

Der kinetische Ablauf der Ammoniakspaltung ist nur verhältnismässig selten und mit uneinheitlichen Resultaten untersucht worden. Perman und Atkinson[3]) glauben in Porzellanröhren zwischen 677° und 1111° im wesentlichen monomolekularen Ablauf festgestellt zu haben, ein Rechenresultat, das aber von Bodenstein und Kranendiek[4]) angezweifelt wird. Diese selbst finden in einer Quarzbirne einen Ablauf, der auf eine Hemmung durch die entstehenden Zersetzungsprodukte hinweist, während äussere Zusätze eines derselben ohne Einfluss sind. Die Deutung, die sie geben, nimmt eine Aufstauung der Zersetzungsprodukte in der Adsorptionsschicht und weiterhin in den Poren des Quarzes an. Davis und Olmstead[5]) beschreiben einen

[1]) Gekürzte Habilitationsschrift Würzburg 1927; dort auch das Versuchsmaterial in extenso. Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft 11. 4. 1927.

[2]) Schwab und Pietsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 189 (1826), Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 430 (1926).

[3]) Proc. Roy. Soc. (A) **74**, 110 (1904).

[4]) Festschrift Walther Nernst, S. 99 (1912).

[5]) Journ. Ind. Engin. Chem. **12**, 316 (1920).

elektrischen Ofen, in dem sie im wesentlichen nur festgestellt haben, dass Eisen besser katalysiert als Nickel. Foxwell[1]) findet „bei einem Überschuss an fester Oberfläche“(?) bimolekularen Ablauf, an Koks bei Leuchtgasverdünnung einen Temperaturkoeffizienten von 1·136 und beim Strömen durch poröse Stoffe Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Quadrat des Porenradius. In jüngster Zeit arbeiteten Elöd und Banholzer[2]) mit strömenden Gasen. Sie finden an allen Katalysatoren eine Hemmung durch Wasserstoff, jedoch nicht durch Stickstoff und einen kleinen, aber von Zusätzen abhängigen Temperaturkoeffizienten. Aus Tonerde reduziertes Eisen ist besonders wirksam, ein Ergebnis, das auch A. Schmidt[3]) findet und zur Erklärung der Wasserdampfhemmung benutzt. Auf eine neuere und ausführlichere Untersuchung von Hinshelwood und Burk[4]) werden wir noch später zurückzukommen haben. Diese Autoren finden an Quarz ähnliche Verhältnisse wie Bodenstein und Kranendiek loc. cit., jedoch mit einigen Abweichungen. Am Platinglühdraht unter gewöhnlichen Drucken wirkt bei ihnen Wasserstoff, jedoch nicht Stickstoff hemmend, während die Reaktion an Wolfram ungehemmt und nach nahezu nullter Ordnung verläuft. Sie berechnen auch zuerst Aktivierungswärmen aus Temperaturkoeffizienten.

Versuchsanordnung.

Die Apparatur war bis auf eine kleine Änderung (siehe S. 163) eine recht genaue Nachbildung der für die frühere Untersuchung benutzten und a. a. O. ausführlich beschriebenen, so dass hier auf eine nochmalige Beschreibung verzichtet sei. Es sei nur daran erinnert, dass das Versuchsgas im Innern eines Glasballons bei Drucken von einigen 10^{-2} mm Quecksilber an einem glühenden Platin- (in einigen Versuchen Wolfram-)Band zum Zerfall gebracht wird. Die Drucke misst ein McLeod-Manometer, die Temperaturen ein Holborn-Kurlbaum-Pyrometer. Das benutzte Ammoniak war eine enge Mittelfraktion von über Natronkalk geleitetem, verflüssigtem Bombenammoniak, wies den normalen Dampfdruck auf und wurde von konzentrierter Schwefelsäure ohne messbaren Rückstand aufgenommen. Es wurde, wie früher das Methan, in einem Glasballon, also ohne Sperrflüssigkeit, aufbewahrt.

---

1) Journ. Soc. Chem. Ind. **41**, 114, 172 (1922).
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 481 (1926).
3) Zeitschr. f. angew. Chemie **38**, 1146 (1925).
4) Journ. Chem. Soc. **127**, 1105 (1925).

Die Beobachtungen.

Es war natürlich zunächst beabsichtigt, wie es die früheren Beobachter, soweit sie statisch arbeiteten, bei Atmosphärendruck auch getan hatten, die aus $2NH_3 = N_2 + 3H_2$ folgende Druckerhöhung von einem Mol pro Mol Umsatz zur Messung dieses zu benutzen. Zahlreiche derartige Versuche zeigten jedoch, dass die Druckänderung unter den vorliegenden Versuchsbedingungen überhaupt kein Mass für die Umsätze ist, sondern diesen Effekte überlagert sind, die wie der Austausch der freien Gase mit den im Glühstreifen gelösten, bei kleinen Drucken nicht, wie bei den früheren Untersuchern, gegenüber der Reaktion verschwinden.

Für die Hauptversuche wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, indem direkt die Ammoniakmenge nach einer gemessenen Reaktionsdauer durch die Druckänderung bei ihrer Aufnahme mit konzentrierter Schwefelsäure gemessen wurde. Dadurch lieferte natürlich der Einzelversuch keine ganze Zeitdruckkurve mehr, sondern nur ihr Integral, was die Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten natürlich beeinträchtigt. Dafür war aber jetzt die Ammoniakkonzentration voraussetzungsfrei zu ermitteln. Es wurde zu diesem Zweck an das vom Reaktionsgefäss zu Hahn 7 führende Rohr (Fig. 2 loc. cit.) ein weithalsiges Kölbchen von etwa 3 cm³, halb voll konzentrierter Schwefelsäure, angeblasen, das vom Reaktionsgefäss durch einen 4 mm weit gebohrten Hahn abgesperrt werden konnte. Die Anordnung war also so getroffen, dass das Ammoniak ohne allzu grosse Diffusionswiderstände an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangen konnte. Auch in Anwesenheit von viel Fremdgas war es nach 3 Minuten bis zur Druckkonstanz absorbiert (dass gut entgaste Schwefelsäure keine Verunreinigungen in den Gasraum bringt, ist bekannt, siehe z. B. Buch Andersen[1]) und Schwab und Pietsch bei E. Pietsch[2])).

Die Versuche gingen nun folgendermassen vonstatten: Nach einer als zweckmässig für die Reproduzierbarkeit erkannten Pumpdauer von 5 bis 10 Minuten bei kaltem Glühstreifen wurden die Pumpe sowie das Kölbchen mit Schwefelsäure vom Reaktionsraum ($V_1 + ML$) abgesperrt und der Glühstreifen auf Versuchstemperatur gebracht. Nach 2 Minuten, während deren kontrolliert wurde, ob die etwas freigemachte

[1]) Zeitschr. f. Physik **11**, 53 (1922).

[2]) „Gasabsorption unter dem Einfluss der elektrischen Entladung — clean up — und verwandte Erscheinungen" in: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **5**, 213 (1926), siehe auch E. Pietsch, Diss. Berlin 1926.

Gasmenge unterhalb der angestrebten Messgenauigkeit blieb, wurde dann Ammoniak bis zu einem durch den Druck in dem Röhrensystem zwischen Hahn 1, 2, 3 und 4 (Fig. 2 loc. cit.) roh regulierbaren Druck von einigen 10^{-2} mm *Hg* über eine Drosselkapillare *j* durch 4 eingelassen und nach 1 Minute, in der sich Druckgleichgewicht herstellte, der Anfangsdruck p_A gemessen. Nachdem die Reaktion die gewünschte Zeit *t* gelaufen war (jene Minute eingerechnet), wurde die Heizung des Glühstreifens ausgeschaltet und gleichzeitig der Enddruck p_{Eh} gemessen. Nach 3 Minuten der Abkühlung wurde dann der „kalte" Enddruck p_{EZT} abgelesen und, sobald er konstant war, der Hahn zur Schwefelsäure geöffnet. Der sich nun einstellende Druck der Restgase p_{Rest} wurde wieder abgelesen, bis er konstant blieb, was, wie gesagt, stets nach einigen Minuten der Fall war. Dann wurde wiederum 5 bis 10 Minuten abgepumpt und der nächste Versuch begonnen. Die Temperatur wurde während der ganzen Versuchsdauer durch Veränderung des Heizstromes unter Vergleich mit dem Pyrometer konstant gehalten. Es wurden Versuche bei 1323° abs. von 3 bis 60 Minuten, bei 1376° abs. von 3 bis 25 Minuten und bei 1430° abs. von 3 bis 15 Minuten Dauer angestellt.

Die Berechnung des prozentischen Umsatzes oder vielmehr prozentischen Restes erfolgt so: $X_{E(\mathrm{Rest})} = \frac{p_{\mathrm{Rest}}}{p_{EZT}} \cdot 100$ ergibt zunächst den prozentischen Gehalt des Endgases an Stickstoff und Wasserstoff[1]), $100 - X_{E(\mathrm{Rest})} = X_{E(NH_3)}$ den Gehalt des Endgases an Ammoniak. Ferner ist: $\frac{p_{Eh}}{p_A}$ das Verhältnis, in dem sich der Gesamtdruck vermehrt hat. $X_{E(NH_3)} \cdot \frac{p_{Eh}}{p_A} = X_{u(NH_3)}$ ist dann der nicht umgesetzte prozentische Bruchteil des ursprünglich angewandten Ammoniaks (im folgenden auch als „prozentischer Rest" bezeichnet). Die folgende Tabelle 1 gibt als Beispiel zwei Serien solcher Versuche bei zwei Temperaturen wieder. Es wurden bei jeder Temperatur mehrere solcher Serien aufgenommen. Die Drucke sind hier wie im folgenden stets in willkürlichen Einheiten (Mc Leod-Zentimeter) angegeben, deren jede $1{\cdot}48 \cdot 10^{-2}$ mm Quecksilber bedeutet.

Man sieht zunächst, dass die Drucksteigerungen stets erheblich hinter der wahren Umsetzung zurückbleiben; man braucht ja nur die

[1]) Die chemische Natur dieses Restgases (Fremdgase aus dem Draht) geht jedoch in die Überlegung nicht ein.

Tabelle 1.

Serie Temp.	Vers. Nr.	p_A	p_{Eh}	p_{EZT}	p_{Rest}	t Min.	$X_{E(Rest)}$	$100 \cdot \frac{p_{Eh}}{p_A}$	$X_{E(NH_3)}$	$X_{u(NH_3)}$
80 III 1323°	230	7·60	7·53	6·62	1·13	5	17·1	99·2	82·9	82·2
	231	7·83	8·00	7·40	1·15	5	15·6	102·1	84·4	86·2
	232	7·41	7·57	6·96	1·80	10	25·9	102·1	74·1	75·6
	233	7·09	7·39	6·78	1·63	10	24·1	104·2	75·9	79·1
	234	6·76	7·12	6·76	2·49	20	36·8	105·3	63·2	66·6
	235	6·48	7·03	6·67	2·46	20	36·9	108·5	63·1	68·4
	236	6·15	7·31	7·01	3·68	40	52·5	118·9	47·5	56·4
	237	5·99	7·81	7·33	4·77	60	65·1	130·4	34·9	45·5
	238	5·49	7·84	7·49	5·66	80	75·7	142·8	24·3	34·7
85 I 1376°	118	3·65	4·05	3·73	1·68	3	45·1	111·0	54·9	60·9
	119	3·28	3·92	3·67	2·15	5	58·6	119·5	41·4	49·5
	120	2·21	2·96	2·82	1·97	7	69·9	134·0	30·1	40·3
	121	4·61	6·15	5·82	4·31	10	74·1	133·6	25·9	34·6
	122	4·23	6·32	6·07	5·01	15	82·5	149·4	17·5	26·2
	123	3·69	6·35	6·21	5·39	25	86·8	172·0	13·2	22·7

Differenz der $100 \cdot \frac{p_{Eh}}{p_A}$ gegen 100 mit den $X_{E(Rest)}$ zu vergleichen, denen sie ohne eine Gasabsorption im Platin gleich sein müsste. Als erste Orientierung wurden nunmehr die Logarithmen des prozentischen Restes ($\log X_{u(NH_3)}$) gegen die Zeit aufgetragen. Die monomolekulare Gleichung würde bekanntlich fordern, dass die Kurven in der gewählten Darstellung gerade Linien werden, die durch den Punkt $t = 0$; $\log X_{u(NH_3)} = 2$ gehen. Das ist nun deutlich nicht der Fall, denn selbst die Graden, die man vielleicht bei einigem Zwang durch die Kurven legen könnte, gehen keinesfalls durch den richtigen Anfangspunkt. Daraus ist zu schliessen, dass auch bei kleinen Drucken die Ammoniakspaltung nicht diesem einfachen Gesetz gehorcht. Das Resultat sei hier an den Zahlenwerten der Konstanten erster Ordnung gezeigt, deren einige in der Tabelle 2 (Spalte „k_1“) zusammengestellt sind und hier wie durchweg stark fallende Gänge zeigen.

Wenn die nach erster Ordnung berechnete Konstante einen fallenden Gang zeigt, so bedeutet das bekanntlich, da die Geschwindigkeit rascher abfällt, als nach erster Ordnung zu erwarten, das Hinzukommen eines weiteren fallenden Faktors, d. h. eine höhere Ordnung. Man wird daher versuchen, die Gleichung der bimolekularen Reaktion anzuwenden, zumal sich damit die Vorstellung der Reaktion zwischen einer im Gasraum und einer in der (ungesättigten) Adsorptionsschicht befindlichen Molekel verbinden lässt. In der Tabelle sind deshalb die bimolekularen Konstanten unter „k_2“ angegeben (dabei ist, wie im fol-

Tabelle 2.

Serie Temp.	Vers. Nr.	X_u NH_3	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$	$k_3 \cdot 10^2$
80 III	230	82·2	1·70	0·58	2·74
1323°	231	86·2	1·28	0·41	1·41
abs.	232	75·6	1·21	0·43	2·52
	233	79·1	1·02	0·38	1·84
	234	66·6	0·88	0·37	2·40
	235	68·4	0·83	0·36	2·07
	236	56·4	0·62	0·31	2·10
	237	45·5	0·57	0·33	2·42
	238	34·7	0·57	0·43	2·79
85 II	131	65·5	6·14	5·04	11·92
1376°	132	57·9	4·75	4·02	9·08
abs.	133	46·7	4·73	4·97	10·72
	134	41·5	3·82	3·88	10·67
	136	33·1	3·26	3·61	10·58
	135	19·6	2·83	4·75	11·39

genden stets, der Zentimeter McLeod im Reaktionsvolumen bei Zimmertemperatur als Konzentrationseinheit benutzt). Es zeigt sich in der Tat, dass, insbesondere bei höheren Temperaturen, die k_2 viel eher konstant sind, so dass man wenigstens jede Serie in sich durch eine derartige Konstante leidlich darstellen kann, besonders wenn man, wie gebräuchlich, einige Anfangswerte nicht beachtet. Das liesse sich ebenfalls durch eine graphische Darstellung zeigen, wenn man

$$\frac{\frac{1}{X_{u(NH_3)}} - 1}{p_A}$$

gegen t auftrüge, was gerade Linien gibt. Jedoch ist dieses Kriterium, wie von verschiedenen Autoren gezeigt, praktisch recht unempfindlich.

Jedenfalls musste die Frage, ob die zweite oder vielleicht eine gebrochene, aber stets höhere als erste Ordnung wirklich vorliegt, noch genauer geprüft werden. Dafür hat man ein eindeutiges Kriterium in folgender Überlegung:

Das Gesetz erster Ordnung fordert bekanntlich die Unabhängigkeit des prozentischen Umsatzes bzw. des prozentischen Restes von der Anfangskonzentration. Nennen wir $p_{E(NH_3)}$ den Enddruck an Ammoniak nach der Zeit t, so haben wir nämlich:

$$\ln \frac{p_{E(NH_3)}}{p_A} = k_1 t.$$

Demgegenüber fordert die zweite Reaktionsordnung gemäss:

$$\frac{p_A}{p_{E(NH_3)}} - 1 = k_2 \cdot p_A \cdot t$$

ein Fallen des prozentischen Restes $\frac{p_{E(NH_3)}}{p_A}$ mit steigendem p_A. Man überzeugt sich leicht, dass das für jede höhere als erste Ordnung gilt. Umgekehrt fordern niederere als erste Ordnungen ein Steigen des prozentischen Restes mit dem Anfangsdruck[1]).

Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Versuchen mit systematisch variiertem Anfangsdruck gemacht. Das war leicht erreichbar, da ja durch die Gasentnahme der Druck in dem als Reservoir dienenden Röhrensystem an sich schon gleichmässig abnimmt. Es war nur

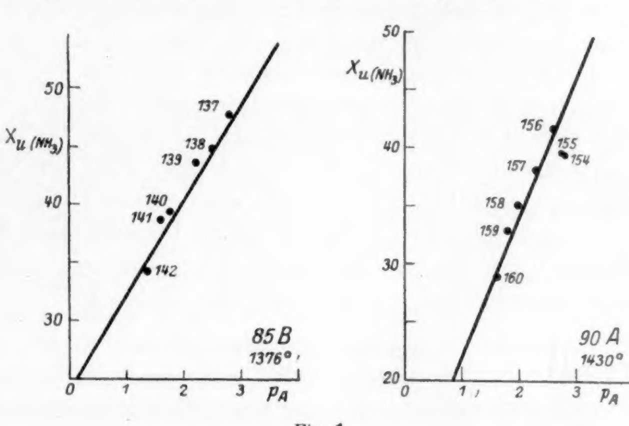


Fig. 1.

nötig, ein angebrachtes Ballastgefäss abzusperren, um diese Druckabnahmen in eine handliche Grössenordnung zu bringen. Bisweilen wurde jedoch auch, um einen etwaigen Einfluss der zeitlichen Reihenfolge auszuschalten, mit steigenden Drucken durch Auffüllen des Röhrensystems aus dem Ammoniakvorratsballon l (Fig. 2 loc. cit.) gearbeitet. Bei diesen Versuchen wurde natürlich die Zeit konstant gehalten und zwar zu 7 bzw. 5 Minuten, weil das die genauest messbaren mittleren Umsätze gab. Die Fig. 1 enthält für zwei Temperaturen den nach 7 bzw. 5 Minuten verbliebenen Rest Ammoniak in Prozenten als Funktion des Anfangsdrucks. Es ergibt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit, und zwar steigt der prozentische Rest mit steigendem Ausgangs-

[1]) Der übliche Weg, Zeiten gleicher Umsätze zu vergleichen, ist, wie leicht ersichtlich, bei der vorliegenden Versuchstechnik nicht gangbar.

druck. Nach unserer Überlegung erfordert dieser Befund zur Darstellung eine niedrigere als erste Ordnung.

Bei dem Versuch, die Messungen durch eine Geschwindigkeit nur nach einer Potenz des Ammoniakdruckes darzustellen, steht man also vor dem Paradoxon, dass die Darstellung der Versuchsreihen bei variierter Zeit einen Exponenten >1 erfordert, während die Darstellung der Reihen mit konstanter Zeit und variiertem Anfangsdruck einen solchen <1 verlangen. Auf dieser Basis sind also die Versuche nicht zu verstehen.

Sie weisen vielmehr auf das Vorliegen einer Hemmung durch die Reaktionsprodukte hin. Eine solche würde nämlich um so stärker sein, je mehr Reaktionsprodukt vorhanden ist, und dies wird ceteris paribus bei höherem Ausgangsdruck mehr sein. So lässt sich das Steigen des prozentischen Restes mit dem Ausgangsdruck qualitativ verstehen.

Der einfachste Ansatz, der eine solche Hemmung quantitativ wiedergibt, ist das Auftreten der Reaktionsprodukte im Nenner des Ausdrucks der Geschwindigkeit. Man hat dabei noch die Wahl, ob man den Ammoniakdruck im Zähler in die erste oder zweite Potenz erheben will. Es sei ohne Ausführung der Rechnung bemerkt, dass das letztere die Abhängigkeit vom Anfangsdruck wieder beseitigen würde. Wir werden also versuchsweise arbeiten nach der Gleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k_3 \cdot \frac{c}{c_0 - c},$$

wo nun c die Ammoniakkonzentration (Partialdruck) zur Zeit t, c_0 die zur Zeit 0 bedeutet. Die Integration liefert leicht:

$$1 - \frac{c}{c_0} + \ln \frac{c}{c_0} = \frac{-k_3}{c_0} \cdot t.$$

Dieser Ausdruck erfüllt, wie man sieht, die geforderte Abhängigkeit vom Ausgangsdruck. Um zu sehen, ob er dies auch quantitativ leistet, sind in Tabelle 3 die nach dieser Gleichung berechneten Konstanten der in der Figur 1 dargestellten Serien aufgeführt.

Ob unser Ausdruck auch das Zeitgesetz der Umsetzung richtig wiedergibt, ist in Tabelle 1 geprüft, wo für die dort ausgewählten Serien auch k_3 berechnet ist (letzte Spalte).

Bei Betrachtung der hier angeführten und der übrigen zahlreichen Versuche zeigt die neue Konstante k_3 ein erheblich anderes Verhalten als die früheren. Die Schwankungen, die sie aufweist, sind in den meisten Serien mit variierter Zeit regellos, meist ist sie recht gut konstant, nur bisweilen zeigt sie eine leichte steigende Tendenz. Bei

Tabelle 3.

Serie Temp.	Vers. Nr.	$k_3 \cdot 10^2$	Serie Temp.	Vers. Nr.	$k_3 \cdot 10^2$
85 B	137	8·45	90 A	154	17·9
1376°	138	8·67	1430°	155	17·2
abs.	139	8·12	abs.	156	14·8
	140	7·98		157	15·7
	141	7·48		158	15·6
	142	7·98		159	15·2
				160	16·8

variierter Anfangskonzentration gibt sie die Verhältnisse recht gut wieder. Gegenüber dem durch die geradezu umgedrehte Wirkung der Anfangsdrucke stark entstellten k_2 ist hier die annähernde Gleichheit in Serien gleicher Temperatur, aber verschiedenen Anfangsdruckes, besonders bemerkenswert.

Wir schliessen daraus, dass eine Hemmung von der angesetzten Form tatsächlich vorliegt. Es ist nun die Frage, welches der beiden Reaktionsprodukte, der Stickstoff oder der Wasserstoff oder beide, die Hemmung ausüben. Um dies zu entscheiden, wurden fernerhin Versuchsreihen unter Zusatz eines dieser beiden Gase ausgeführt.

Der Wasserstoff war durch Erhitzen von bei 210° entwässertem und im Hochvakuum entgasten Natriumformiat (Moser[1]) hergestellt und über Ätzkali und Phosphorpentoxyd geleitet worden. Der Stickstoff stammte aus Luft, die mit Natriumhydrosulfit, Schwefelsäure, 80 cm Kupferasbest, Natronkalk und Phosphorpentoxyd behandelt war Moser[2]). Beide Gase wurden in Reservoiren l' aufbewahrt und in dem mehrfach erwähnten Röhrensystem mit dem Ammoniak vermischt. Die Analyse der Gemische erfolgte in gleicher Weise wie die der Reaktionsrückstände, nämlich im Reaktionsgefäss durch Absorption des Ammoniaks mit Schwefelsäure. Jede neue Mischung wurde bis zu konstanter Zusammensetzung (völliger Durchmischung) analysiert und ausserdem vor und nach jeder Serie Analysen ausgeführt. Die Schwankung betrug schlimmstenfalls 1 % vom Gesamtgas.

Um bei diesen Versuchen den prozentischen Rest zu berechnen, verfährt man genau wie bei den Versuchen ohne Zusatz, nur überzeugt man sich leicht, dass der so erhaltene Wert

$$\left(100 - \frac{p_{\text{Rest}}}{p_{EZT}}\right) \cdot \frac{p_{Eh}}{p_A}$$

[1]) Die Reindarstellung von Gasen, S. 41.
[2]) loc. cit. S. 78.

hier nicht das $X_{u(HN_3)}$ bedeutet, sondern nur den prozentischen Bruchteil des **gesamten** Anfangsgases, den das nicht umgesetzte Ammoniak ausmacht. Man hat also obigen Ausdruck noch zu dividieren durch $X_{A(NH_3)}$, den Anfangsgehalt an Ammoniak.

Was ist nun theoretisch zu erwarten, wenn **eines** der Reaktionsprodukte den Umsatz hemmt, z.B., wie **Hinshelwood** und **Burk** loc. cit. finden, nur der Wasserstoff? Wir haben dann den gesamten Wasserstoff, bestehend aus dem zugesetzten (h_0) und dem gebildeten $\left(\frac{3}{2}(c_0 - c)\right)$ in den Nenner zu setzen und erhalten:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot \frac{c}{h_0 + \frac{3}{2} \cdot (c_0 - c)}$$

und integriert:

$$\frac{3}{2}\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) + \left(\frac{h_0}{c_0} + \frac{3}{2}\right) \cdot \ln \frac{c}{c_0} = -\frac{k}{c_0} \cdot t.$$

Wenn nun kein Wasserstoff zugesetzt wurde, also $h_0 = 0$, so wird

$$1 - \frac{c}{c_0} + \ln \frac{c}{c_0} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{k}{c_0} \cdot t,$$

was unserer früheren Gleichung entspricht. Man sieht, dass hier $\frac{2}{3} k$ unser früheres k_3 darstellt. Die Gleichung ist unabhängig von etwaigen Stickstoffzusätzen. Also muss bei **reiner** Wasserstoffhemmung auch, wenn man Stickstoff zusetzt, die in der früher benutzten Weise berechnete Konstante k_3 nicht nur konstant bleiben, sondern auch ihren alten Wert behalten, den sie ohne Zusatz hatte; ein Resultat, das ja eigentlich auch a priori einleuchtet, da dann der Stickstoff lediglich Verdünnungsmittel ist. Umgekehrt folgt natürlich für reine Stickstoffhemmung

$$\frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) + \left(\frac{n_0}{c_0} + \frac{1}{2}\right) \cdot \ln \frac{c}{c_0} = -\frac{k}{c_0} \cdot t,$$

und ohne Stickstoffzusatz $(n_0 = 0)$, unabhängig vom Wasserstoffzusatz:

$$1 - \frac{c}{c_0} + \ln \frac{c}{c_2} = -\frac{1}{2} \frac{k}{c_0} \cdot t, \text{ wo wieder } \frac{k}{2} = k_3 \text{ ist.}$$

Diese Postulate wurden an der Erfahrung geprüft. Es wurde eine grosse Zahl von Versuchen mit wechselnden Zusätzen von Stickstoff oder Wasserstoff gemacht. Ihr Ergebnis ist in Tabelle 4 in der Weise summarisch dargestellt, dass die „k_3“ so berechnet wurden, als ob die Zusätze nicht hemmten, und die erhaltenen Zahlen gemittelt, wobei

Tabelle 4.

Temperatur in Grad	Ausgansgsgas	„k_3“ $\cdot 10^2$ (Mittel)
1376	100% NH_3	11·2
abs.	31% N_2	3·5
	60% N_2	3·1
	60% H_2	2·6
1430	100% NH_3	20·9
abs.	30% N_2	11.2
	59% H_2	8·2

... die Vergleichung nur Versuche mit annähernd gleichen Anfangs-... n herangezogen sind.

In jedem Falle sind also die so berechneten Konstanten bei Zusätzen erheblich kleiner als in anfänglich reinem Ammoniak. Übrigens zeigen sie innerhalb der Serien auch zeitliche Gänge. Im Sinne der oben gemachten Überlegungen geht daraus hervor, dass in unserem Druckbereich sowohl der Wasserstoff als auch der Stickstoff (auch Stickstoffzusatz vermindert die „Konstante“) die Reaktion hemmen.

Wir können auf Grund dieser Tatsachen versuchen, die vollständige Gleichung des Vorgangs aufzustellen. Wir haben jetzt zu setzen:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot \frac{c}{\delta n + \varepsilon h},$$

wo $n = n_0 + \frac{1}{2} \cdot (c - c_0)$ der Stickstoffdruck, $h = h_0 + \frac{3}{2}(c_0 - c)$ der Wasserstoffdruck und ε und δ charakteristische Hemmungsfaktoren sind. Das ergibt:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot \frac{c}{n_0 + h_0 + \frac{c_0 - c}{2}(\delta + 3\varepsilon)}$$

und integriert:

$$\left(\frac{\delta n_0}{c_0} + \frac{\varepsilon h_0}{c_0} + \frac{\delta + 3\varepsilon}{2}\right) \cdot \ln \frac{c}{c_0} + \frac{\delta + 3\varepsilon}{2} - \frac{\delta + 3\varepsilon}{2} \cdot \frac{c}{c_0} = -\frac{k}{c_0} \cdot t.$$

Für den Grenzfall, dass wir gar keinen Zusatz gemacht haben, ($n_0 = h_0 = 0$) ergibt sich daraus:

$$1 - \frac{c}{c_0} + \ln \frac{c}{c_0} = -\frac{k}{c_0} \cdot \frac{2}{\delta + 3\varepsilon} \cdot t,$$

was durch Vergleich mit unserer ersten Hemmungsgleichung liefert:

$$k_3 = \frac{k}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}}.$$

Haben wir nur eines der Reaktionsprodukte zugesetzt, so ergibt sich für zugesetzten Stickstoff ($h_0 = 0$):

$$1 - \frac{c}{c_0} + \ln\frac{c}{c_0} + \frac{\delta\frac{n_0}{c_0}\cdot\ln\frac{c}{c_0}}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}} = -\frac{k}{c_0}\cdot\frac{1}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}}\cdot t = -\frac{k_3}{c_0}\cdot t,$$

beziehungsweise für zugesetzten Wasserstoff ($n_0 = 0$):

$$1 - \frac{c}{c_0} + \ln\frac{c}{c_0} + \frac{\varepsilon\frac{h_0}{c_0}\cdot\ln\frac{c}{c_0}}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}} = -\frac{k}{c_0}\cdot\frac{1}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}}\cdot t = -\frac{k_3}{c_0}\cdot t.$$

Das, was wir vorhin vorläufig aus den Zusatzversuchen als $\frac{„k_3“}{c_0}\cdot t$ berechnet und angesehen haben, nämlich $1 - \frac{a}{a_0} + \ln\frac{a}{a_0}$, ist demnach um das dritte Glied der linken Seite der beiden letzten Gleichungen zu klein. Wir können nun das wahre $\frac{k_3}{a_0}\cdot t$ errechnen, da uns k_3 aus den zusatzfreien Versuchen bekannt ist. Ziehen wir davon den Wert $1 - \frac{a}{a_0} + \ln\frac{a}{a_0}$ eines Zusatzversuches ab, so bildet die Differenz den Ausdruck:

$$\frac{\delta\frac{n_0}{c_0}\cdot\ln\frac{c}{c_0}}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\varepsilon\frac{h_0}{c_0}\cdot\ln\frac{c}{c_0}}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}}.$$

Dividieren wir nun noch durch $\ln\frac{c}{c_0}$, so müssen wir für jede benutzte Gasmischung einen konstanten Ausdruck erhalten, wenn unsere Auffassung richtig ist. Es ist freilich klar, dass eine derartige Differenzbildung eine ziemliche Belastung der Messungen bedeutet.

Tabelle 5 enthält die Rechnung für zwei Serien dieser Art. (Andere Serien, auch solche variierter Anfangskonzentration, liefern das gleiche Bild.) In der Tabelle bedeutet „konst.“ den Ausdruck:

$$\frac{\delta \frac{n_0}{c_0} \cdot 10^2}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\varepsilon \frac{h_0}{c_0} \cdot 10^2}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}}.$$

Obgleich diese Rechnungsart recht abgeleitet ist, indem sie aus der Annahme der genauen Konstanz von k_3 die zweite Konstante berechnet und dadurch noch mit den Schwankungen von k_3 belegt, sind die Ergebnisse doch befriedigend: Der Ausdruck in der letzten Spalte ist trotz oft starken Anstiegs von Minuend und Subtrahend in den einzelnen Serien meist recht konstant. Auch zeigt er annähernd gleiche Werte für verschiedene Serien gleicher Temperatur und Anfangsgaszusammensetzung.

Tabelle 5.

Serie	Versuch Nr.	k_3 wahr	t Min.	$c_0 = p_A$	$\frac{k_3 t}{c_0} \cdot 10^2$ wahr	$\frac{„k_3“ t}{c_0} \cdot 10^2$ vorläuf.	Differenz	$\frac{\text{Diff.}}{\ln \frac{c}{c_0}} = \text{konst.}$	Mittel
85 N 1	190	11·2	7	2·90	27·1	6·0	21·1	57·4	72·4
(60·4 % N_2)	191		7	2·81	28·0	4·6	23·4	74·1	
	197		9	2·17	46·6	19·7	26·9	38·5	
	192		10	2·70	41·6	6·8	34·8	88·4	
	193		10	2·61	43·0	8·8	34·2	73·6	
	194		15	2·50	67·4	18·7	48·7	71·7	
	195		15	2·39	70·5	23·0	47·5	62·3	
	196		25	2·30	122·0	34·8	87·2	90·0	
	198		25	2·21	127·0	31·5	95·5	95·7	
90 H 1	222	20·9	3	4·09	15·3	2·3	13·0	59·4	42·2
(58·2 % H_2)	223		5	3·92	26·7	7·9	18·8	44·2	
	224		7	3·77	38·8	16·5	22·3	35·2	
	225		10	3·62	57·8	26·7	31·1	37·4	
	226		15	3·52	89·2	48·4	40·8	34·8	

Da er die Form hat:

$$\frac{10^2 \delta \frac{n_0}{a_0}}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{10^2 \varepsilon \frac{h_0}{a_0}}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}},$$

so können wir leicht noch die Anfangs-Gaszusammensetzung eliminieren und müssen dann zu einer universellen Konstanten für alle Stickstoffversuche und einer solchen für alle Wasserstoffversuche (bei bestimmter Temperatur) kommen, die sich nur aus dem Hemmungskonstanten δ und ε zusammensetzt.

Tabelle 6 enthält das Material hierfür. Wir sehen es als eine Bestätigung des Ansatzes an, dass die $\frac{\delta(\varepsilon)}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}}$ trotz ihrer weit hergeleiteten Herkunft für gleiches Zusatzgas noch gleiche Werte haben.

Tabelle 6.

Temperatur	Serie	Zusatz	$\frac{n_0(h_0)}{c_0}$	$\frac{(\varepsilon)\,\delta\, n_0(h_0)\, 2 \cdot 10^2}{\delta + 3\varepsilon}$	$\frac{2\,\delta(\varepsilon)\, 10^2}{\delta + 3\varepsilon}$	Mittel
1376	85 N 1	N_2	1·53	72·4	47·2	44·7
1376	85 NA	N_2'	1·53	64·5	42·2	
1376	85 H 1	H_2	1·76	71·8	40·8	45·0
1386	85 H 2	H_2	1·50	68·0	45·4	
1376	85 HA	H_2	1·50	73·3	48·9	
1430	90 N 1	N_2	0·447	25·4	57·0	57·0
1430	90 H 1	H_2	1·39	42·2	30·4	33
1430	90 H 2	H_2	1·44	51·1	35·5	

Um näheren Aufschluss über die Natur der Hemmung zu erhalten, besonders über die Frage, ob sie ein Adsorptionsphänomen oder eine chemische Angelegenheit darstellt, wie Bodenstein und Kranendiek, loc. cit., angenommen hatten, nämlich eine Zurückdrängung des Gleichgewichts in der Wandzone, wurden noch einige Versuche mit Argonzusatz bei 1323° abs. angestellt. Das Argon war Bombenargon der Zusammensetzung: 98·4% A, 0·1% O_2, 1·5% N_2, das uns von Lindes Eismaschinen A.-G. freundlichst überlassen wurde. Dieser Gesellschaft, insbesondere Herrn Professor Pollitzer, sei an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung bestens gedankt. Das Gas wurde ohne weitere Reinigung direkt benutzt. Die Versuche sind in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7.

Serie Temperatur in Grad	Zusammensetzung	Versuch Nr.	p_A	t Min.	$X_{u\,(NH_3)}$	„k_3“ · 10^2	(Mittel)
80 Ar 1323	46% A	239	5·58	5	79·0	1·20	(1·39)
		240	5·27	10	72·4	1·31	
		241	5·07	20	55·5	1·98	
		242	4·84	40	51·5	1·16	
		243	4·46	52	42·6	1·30	

Der Mittelwert der bei gleicher Temperatur unmittelbar vorher an reinem Ammoniak ausgeführten Serie betrug $k_3 = 2{\cdot}33$. Es ist demnach deutlich, dass auch Argon eine beträchtliche Hemmung hervorbringt. Gegebenenfalls könnte diese einem dann allerdings relativ enorm grossen Einfluss des einen Promille Sauerstoff zuzuschreiben sein, obgleich freilich Langmuir[1]) sofortige Beseitigung des Sauerstoffs durch das Ammoniak beobachtet hat. Aber auf jeden Fall ist auch in diesem Falle, wie auch in dem einer Hemmung durch das entstandene Wasser, der Beweis geliefert, dass das hemmende Agens nicht unbedingt Reaktionsprodukt zu sein braucht, was wohl auf Adsorptionshemmung hindeutet.

Im Hinblick auf später noch ausführlicher zu erörternde Resultate von Hinshelwood und Burk, loc. cit. (diese Untersuchung war während der vorliegenden bekannt geworden), wurden schliesslich noch einige wenige Versuche mit Wolfram anstatt Platin als Katalysator angestellt. Sie dienten nur zur Orientierung, daher wurden erheblich weniger Einzelversuche gemacht, nur je eine Serie bei jeder der drei auch bei Platin benutzten Temperaturen. Hier ist, wohl wegen besonderer Eigenschaften des Wolframs, die Genauigkeit geringer. Jedenfalls ergibt sich deutlich, dass das von den genannten Autoren bei gewöhnlichem Druck gefundene Resultat, nämlich nahezu nullte Ordnung, also Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von sämtlichen Partialdrucken, hier nicht zutrifft, und auch, wie eine graphische Darstellung lehrt, monomolekularer Ablauf ausgeschlossen ist. Jedoch lassen sich die Versuche mit verhältnismässig grossen, aber regellosen Schwankungen nach derselben Gleichung berechnen, wie die Platinversuche.

Es seien schliesslich noch für Platin und für Wolfram die Konstanten auf die Einheit der Katalysatoroberfläche bezogen. Es wurden nämlich zwar alle Versuche mit demselben Glühstreifen, also an sich mit gleicher Oberfläche vorgenommen; da aber der Temperaturabfall an den Enden gegen die kalten Klemmen (Fig. 1, loc. cit.) hin bei höherer Temperatur steiler ist, hat der Teil des Streifens, der im Durchschnitt die im Konstanzgebiet gemessene Temperatur hat, bei höherer Temperatur grössere Länge. Wegen des exponentiellen Abfalls wurde bei der Messung der Glühlänge (Fernrohr in 3 m Abstand, Objektmasstab) etwa das erste Viertel — von innen gerechnet — des Abfallgebiets beiderseits als Ende genommen. Die Breiten wurden unter dem Mikroskop mit einem Okularmikrometer ausgemessen.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).

Tabelle 8.

Temperatur in Grad	k_3 beob.	Breite b cm	Länge l cm	Oberfläche $2bl$	k_3 reduziert
Platin					
1323	2·12	0·258	2·1	1·08	1·96
1376	11·2	0·258	2·2	$1{\cdot}13_5$	9·86
1430	20.9	0·258	2·3	1·19	17·6
Wolfram					
1323	1·24	0·11	1·0	0·22	5·6
1373	12·8	0·11	1·0	0·22	58
1430	23·8	0·11	1·1	0·24	99·2

Diskussion der Ergebnisse.

Es ist also gefunden worden, dass die Spaltung des Ammoniaks an Platin bei geringem Drucke direkt proportional der Ammoniakkonzentration und umgekehrt proportional der Summe zweier Ausdrücke verläuft, von denen der eine der Konzentration des Wasserstoffs, der andere der des Stickstoffs proportional ist. An Wolfram ist bei kleinen Drucken der Verlauf allem Anschein nach derselbe.

Es entsteht die Aufgabe, für dieses Geschwindigkeitsgesetz eine theoretische Deutung zu finden. Da es sich um eine Reaktion im Gebiete der kleinen Drucke handelt, wird man die Theorie von Langmuir[1] zur Anwendung bringen, die sich ja für eine ganze Reihe derartiger Reaktionen bewährt hat. Diese Theorie läuft darauf hinaus, dass Reaktion nur an den Stellen der Oberfläche erfolgt, die von der unimolekularen Adsorptionsschicht der hemmenden Produkte freigelassen werden. Speziell der Argonversuch zeigt ja wohl, dass es sich um eine solche Hemmung durch Adsorption handelt.

Bezeichnet $\varkappa_1$ die Häufigkeit, mit der Wasserstoffmolekeln beim Drucke 1 auf der Gesamtoberfläche hängen bleiben, p den Druck des Wasserstoffes in der Gasphase, σ den durch Wasserstoff besetzten Bruchteil der gesamten Oberfläche, σ' den durch Stickstoff gesetzten Bruchteil, $\varkappa_2$ die Häufigkeit, mit der Wasserstoffmolekeln aus einer die ganze Oberfläche bedeckenden Adsorptionsschicht verdampfen würden, so ist die tatsächliche Häufigkeit eines Auftretens auf die freie Oberfläche:

$$\varkappa_1 \cdot p \cdot (1 - \sigma - \sigma'),$$

[1]) Z. B. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **40**, 1361 (1918).

und die Häufigkeit der Wiederverdampfung von der schon besetzten Oberfläche: $\varkappa_2 \cdot \sigma$. Im Adsorptionsgleichgewicht sind beide Geschwindigkeiten einander gleich, und es gilt:

$$\varkappa_1 \cdot p \cdot (1 - \sigma - \sigma') = \varkappa_2 \cdot \sigma$$

oder:

$$p \cdot (1 - \sigma - \sigma') = \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} \cdot \sigma.$$

Analog gilt für das Adsorptionsgleichgewicht des Stickstoffs (gestrichene Grössen:

$$\varkappa_1' \cdot p' \cdot (1 - \sigma - \sigma') = \varkappa_2' \cdot \sigma'$$

oder:

$$p' \cdot (1 - \sigma - \sigma') = \frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'} \cdot \sigma'.$$

Addition beider Gleichungen liefert:

$$\frac{\sigma + \sigma'}{\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} \cdot p + \frac{\varkappa_1'}{\varkappa_2'} \cdot p'} = 1 - \sigma - \sigma'.$$

Dabei ist, wie man sieht, angenommen, dass nur Stickstoff und Wasserstoff sich in die Oberfläche teilen, die Adsorption des Ammoniaks also zurücktritt[1]). Fast die ganze Oberfläche wird also von Stickstoff und Wasserstoff bedeckt sein, d. h. $\sigma + \sigma' \simeq 1$, und wir erhalten für den freigelassenen (sehr kleinen) Bruchteil der Oberfläche:

$$1 - \sigma - \sigma' = \frac{1}{\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} \cdot p + \frac{\varkappa_1'}{\varkappa_2'} \cdot p'}.$$

Nimmt man nun noch an, dass Reaktion bei einem aliquoten Teil der Stösse der Ammonialmolekeln auf diesen freien Teil der Oberfläche eintritt, also die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Druck des Ammoniaks und proportional der freien Oberfläche ist, so kommt man zu:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k \cdot p_{NH_3}}{\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} p + \frac{\varkappa_1'}{\varkappa_2'} p'},$$

was genau unserem Befunde:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k \cdot c}{\varepsilon h + \delta n}$$

entspricht. $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ spielt hier die Rolle des ε, $\frac{\varkappa_1'}{\varkappa_2'}$ die des δ. Diese „Hemmungs-

[1]) Der gegenteilige Befund von Dew und Taylor, Journ. Phys. Chem. **31**, 277 (1927), bezieht sich auf ein Temperaturgebiet, wo der Zerfall des eben adsorbierten Ammoniaks noch sehr gering ist.

konstanten" charakterisieren sich dadurch als **Adsorptionskoeffizienten.**

Die Theorie der monomolekularen Adsorptionsschichten gibt also volle Rechenschaft von dem Reaktionsablauf in diesem Falle, wie in vielen andern[1]). Damit scheint eine neue Bestätigung dieser Auffassung, wenigstens für das Gebiet der niedrigen Drucke, beigebracht zu sein.

Wesentlich ist aber, dass hier (unserer Kenntnis nach erstmalig) eine Abweichung zwischen der Reaktion bei niederem und der bei gewöhnlichem Druck konstatiert worden ist. Die Arbeit von Bodenstein und Kranendiek, loc. cit., die als erste die Selbsthemmung dieser Reaktion auffanden, scheidet für eine direkte Vergleichung aus, weil ihre Versuche infolge der besonderen Beschaffenheit des Quarzes nicht den Vorgang selbst wiedergeben, sondern, wie die Autoren selbst folgern, ein verwischtes äusseres Bild eines Vorganges im Poreninnern. Dagegen ist die Untersuchung von Hinshelwood und Burk, loc. cit., ebenfalls an Platin und Wolfram ausgeführt, direkt vergleichbar. Sie finden eine Hemmung durch Wasserstoff, die sie aus Vergleichen der Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Wasserstoffzusätzen heraus durch die Formel wiedergeben:

$$-\frac{d(NH_3)}{dt} = k \cdot \frac{(NH_3)}{(H_2)},$$

oder, in unserer Schreibung:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k \cdot c}{h_0 + \frac{3}{2} \cdot (c_0 - c)},$$

eine Gleichung, zu der allerdings die von den Autoren gebrachten Zahlenbeispiele nicht streng quantitativ stimmen, die aber hier als Grundlage der Diskussion akzeptiert sei. Von Wichtigkeit ist der direkt geführte Nachweis, dass bei gewöhnlichem Druck gar keine Hemmung durch Stickstoff vorliegt, was übrigens auch Elöd und Banholzer, loc. cit., an Porzellan nachweisen können.

In der Geschwindigkeitsgleichung verschwindet also bei steigendem Gesamtdruck das Glied $\frac{\varkappa_1'}{\varkappa_2'} \cdot p' = \delta n$ im Nenner gegen den anderen, dem Wasserstoff angehörenden Summanden. Wie findet sich nun die Langmuirsche Theorie damit ab? Offenbar gar nicht, solange $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ und $\frac{\varkappa_1'}{\varkappa_2'}$ konstant bleiben. Es muss also entweder angenommen

[1]) Eine Zusammenstellung typischer Fälle in der Hab.-Schrift, Würzburg 1927.

werden, dass bei steigendem Druck $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ stark ansteigt, was aber eine (nie beobachtete) nach oben konkave Adsorptionsisotherme für Wasserstoff bedeuten würde, oder aber, und das ist plausibel, dass $\frac{\varkappa_1'}{\varkappa_2'}$ fällt, solange $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ noch konstant ist. Tragen wir die Adsorption beider Gase graphisch auf, so erhalten wir unter solchen Umständen das schematische Bild der Fig. 2. In einem Gebiet, wo für Stickstoff bereits Sättigung erreicht ist, wird der Wasserstoff noch weiterhin proportional seiner Gaskonzentration adsorbiert, zu Beträgen, denen gegenüber nun die geringe Stickstoffadsorption verschwindet. Das wäre der von Hinshelwood und Burk beobachtete Fall, während bei geringen Gas-

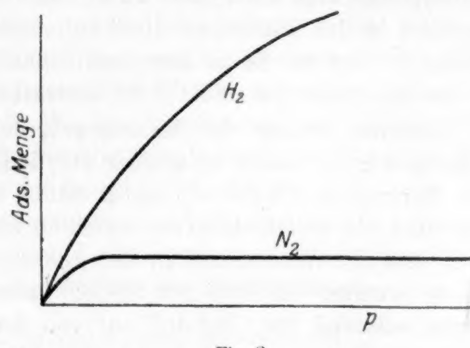


Fig. 2.

drucken (unser Fall) die adsorbierten Mengen beider Gase einander kommensurabel sind. Das Zwischengebiet bildet den Gegenstand begonnener weiterer Messungen.

Bei noch höheren Drucken, wo auch die Wasserstoffisotherme ihrem Sättigungswert zustrebt, müsste die Geschwindigkeit auch von der Wasserstoffkonzentration unabhängig werden, und bei Drucken, wo alle Adsorptionen Sättigung erreicht haben, kann sie überhaupt konzentrationsunabhängig werden, also nullte Ordnung annehmen. Vielleicht ist das die Deutung der von Hinshelwood und Burk, wieder im Gegensatz zu dem Verhalten bei geringen Drucken am gleichen Metall, an Wolfram festgestellten nullten Ordnung. Dabei braucht nicht unbedingt angenommen zu werden, wie die genannten Autoren es tun, dass an Wolfram die Reaktionsprodukte überhaupt nicht adsorbiert werden, denn die vorliegenden Messungen bei geringen Drucken zeigen ja gerade, dass das doch der Fall ist, ohne dass deshalb die bessere

katalytische Wirkung des Wolframs aufgehoben würde. (Die auf die Oberflächeneinheit bezogenen k_3 sind an Wolfram immerhin $3 \div 6$ mal so gross wie an Platin.) Jedoch kann man sich vorstellen, dass an Wolfram das Ammoniak den Wasserstoff in einem ähnlichen Druckgebiet und in ähnlicher Weise aus der Adsorptionsschicht verdrängt, wie dieser an Platin den Stickstoff.

Es gibt[1]) zwei Wege, diese Tatsachen zu deuten, die mit der oben durchgerechneten Annahme unimolekularer Schichten bei konstanter Oberfläche (Langmuir) unvereinbar sind.

Der eine besteht darin, dass man einem der beiden Gase die Fähigkeit zuschreibt, auch mehrlagige Adsorptionsschichten zu bilden, wodurch seine Adsorption auch bei anfänglicher Gleichheit die des andern Gases bei Drucksteigerung bald übertreffen wird. Diese Annahme findet sich näher ausgeführt in der Würzburger Habilitationsschrift sowie bei Hurst und Rideal[2]). Das würde in gewissem Sinne eine Rückkehr zu der Theorie von Bodenstein und Fink[3]) bedeuten.

Die andere Annahme bewegt sich in entgegengesetzter Richtung, indem sie aus der gesamten Oberfläche gewisse empfindlichere Bezirke, in der speziellen Vorstellung Taylors[4]) „extra lattice atoms" heraushebt. Hierdurch sind die unimolekularen Schichten zu halten. Man würde annehmen, dass der Wasserstoff an der gesamten Oberfläche (oder doch auch an weniger empfindlichen Stellen) unimolekular adsorbiert werden kann, während der Stickstoff nur von den allerempfindlichsten Stellen festgehalten wird, daher viel eher Sättigung erreicht.

Um aus den hier und bei Hinshelwood und Burk gemessenen Temperaturkoeffizienten weitere Schlüsse zu ziehen, etwa in dem Sinne, wie eingangs angedeutet, reicht das Material bis jetzt noch nicht aus, jedoch werden die Versuche fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Der Zerfall des Ammoniaks bei hohen Temperaturen stellt einen verwickelten Vorgang dar. Die Geschwindigkeit ist an Platin (und an Wolfram) bei geringen Drucken darstellbar durch die Gleichung:

---

[1]) S. a. Hinshelwood, Kinetics of chemical Change in gaseous Systems, S. 170.

[2]) Journ. Chem. Soc. **125**, 694 (1924).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 1 (1907). Eine ausführliche Abwägung dieser Theorie gegen die Langmuirsche vgl. Hab.-Schrift, Würzburg **1927**.

[4]) Die Hauptargumente für diese Auffassung bei Taylor, Journ. of Phys. Chem. **30**, 145 (1926).

$$-\frac{dc}{dt}=\frac{k\cdot c}{\delta n+\varepsilon h},$$

wo c den Ammoniakdruck, n den Stickstoffdruck und h den Wasserstoffdruck bedeutet.

Die Gleichung findet eine einfache Deutung aus der Langmuirschen Katalysentheorie der unimolekularen Schichten.

Beim Übergang zu hohen Drucken, wo nach Messungen von anderer Seite die Stickstoffhemmung verschwindet, reicht diese Theorie zur Deutung nicht mehr aus. Es ist dann entweder für Wasserstoff die Adsorption in mehrlagigen Schichten zuzulassen oder auf der Oberfläche sind Bezirke verschiedener Adsorptionsfähigkeit anzunehmen.

Herrn Professor Dimroth, in dessen Institut die Untersuchung durchgeführt wurde, danke ich ergebenst für die liebenswürdige Bereitstellung von Räumlichkeit und Mitteln dafür, Herrn Professor Bodenstein für die freundliche Überlassung eines Umformers und Transformators für die Wechselstromheizung des Glühstreifens, der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an der Universität Würzburg für die freigebige Beschaffung elektrischer Messinstrumente, der Lindes Eismaschinen A.-G., insbesondere Herrn Professor Pollitzer, für die freundliche Überlassung des Argons, Herrn Dr. Pietsch, Berlin, für die Beschaffung der Wolframfolie.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

8. Juni 1927.

Über die Abhängigkeit der Avogadroschen Zahl von der Teilchengrösse.

Von

Satyendra Ray.

(Aus dem Englischen übersetzt.)

(Eingegangen am 16. 3. 27.)

„Nach dem Gesetz von Avogadro ist die Molekülzahl in einem Raumteil eines Gases bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Gases" sagt Jeans in seiner „Dynamical Theorie of Gases"[1]. Schon dieser Autor erwähnt bei der Betrachtung der Bestimmungsmethoden der von ihm als „Avogadrosche Zahl"[2] bezeichneten Grösse „zahlreiche Unstimmigkeiten", trotz vieler geeigneter Methoden zur Ermittelung von N_0.

Erich Schmidt fand nun im Laboratorium von F. Ehrenhaft nach einer dieser Methoden zwei Werte für N, und stellte zugleich fest, dass diese in zwei Gruppen fielen, die zwei verschiedenen Werten für N entsprechen. Es wäre möglich, diese Erscheinung auf die Wirkung zweier verschiedener Modifikationen des Selens, mit dem diese Versuche angestellt wurden, zurückzuführen, also einen Unterschied im physikalisch-chemischen Aufbau der untersuchten Substanzen bedeute. Da ferner Mattauch gezeigt hat, dass allotrope Modifikationen sich durch Annahme verschiedener Teilchengrösse deuten liessen, so kann auch die hier bemerkte Abweichung von N auf eine Abhängigkeit dieser Grösse von der Teilchengrösse schliessen lassen.

Dass dieser Schlussfolgerung nicht jede Berechtigung abzusprechen ist, ersieht man leicht durch Diskussion des folgenden Ausdruckes für die mittlere freie Weglänge, $l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 N}$, den man auch schreiben kann

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 N}.$$

Rechnen wir nun für ein „ideales Gas" mit „punktförmigen Massen", so wird $\sigma = 0$ und $N = \infty$. Diese Folgerung fordert bereits die Wahr-

[1] S. 7.

[2] Vgl. Jäger, Gastheorie, Fussnote zu S. 53 und 153.

scheinlichkeitstheorie, der obiger Ausdruck für die mittlere freie Weglänge entstammt. Für irgendein „reales Gas“ erhalten wir durch diese Gleichung eine Beziehung zwischen σ, l und N. Sind wir nun nach Millikan[1]) berechtigt, „l als theoretisch begründete Grösse“ anzusehen, die „notwendigerweise $\frac{1}{p}$ proportional ist“, so führt Druckgleichheit zweier Gase, in der von Jeans bei der Definition der Avogadroschen Zahl geforderten Art, zu der Beziehung $N_1 \sigma_1^2 = N_2 \sigma_2^2$, so dass also die Avogadrosche Zahl umgekehrt proportional der Teilchengrösse oder der „Wirkungssphäre“ (target area) des Teilchens wird, d. h.

$$N = \frac{K}{\sigma^2}. \tag{1}$$

Dass die Avogadrosche Zahl von der Teilchengrösse nicht völlig unabhängig sein kann, ersieht man bereits aus folgender einfacher Überlegung. Unsere Volumeneinheit, der Kubikzentimeter, ist keine absolute Einheit, sondern eine willkürliche, von der heutigen Wissenschaft nur konventionell anerkannte Masszahl. Es erhebt sich nun die Frage, ob in einem bestimmten Bruchteil eines Kubikzentimeters die Anzahl der Teilchen demselben Bruchteil der Avogadroschen Zahl entspricht. Nehmen wir ein konkretes Beispiel. Wird in 10^{-6} cm^3 die Anzahl der Moleküle $\frac{2{\cdot}705 \cdot 10^{19}}{10^{-6}}$ sein? Die Antwort wird lauten: „sicherlich, wenn die Teilchen sehr klein sind“. Was wird aber eintreten, wenn die Teilchen von der Grössenordnung 10^{-6} cm^3 sind? Statt dass nun in dem millionsten Teil eines Kubikzentimeters die Teilchenzahl etwa die Grössenordnung 10^{13} bekommt, können wir in Wirklichkeit nur ein Teilchen haben. Die Forderung der Unabhängigkeit der Avogadroschen Zahl von der chemischen Zusammensetzung oder der Teilchengrösse kann deshalb nicht aufrecht erhalten werden.

Wenn nun Jeans bemerkt, dass Perrins Wert für N nach der Methode der Brownschen Bewegung „einheitlich höher als Millikans Werte“ läge, so kann im Hinblick auf obige Überlegung die Ursache der Differenz vielleicht in der Abhängigkeit von N von der Grösse der Molekeln gesehen werden, die Millikan bei seiner Methode zu eliminieren sucht.

Die Perrinsche Methode beruht auf der Messung der Dichte einer kolloiden Lösung in verschiedenen Schichten, da die Dichte in be-

[1]) Electron, S. 112.

stimmten Beziehungen zur Schichtdicke steht. Wollen wir die Theorie dieser Methode prüfen[1]), so finden wir zunächst die grundlegende Beziehung $\log \varrho = -\frac{Mgx}{RT} + \text{const}$ für „ideale Gase“ bewiesen[2]). Hierzu bemerkt Jäger: „Da ϱ proportional der Anzahl N der Molekeln in der Volumeneinheit ist, so haben wir

$$\log \varrho_0 - \log \varrho = \log \frac{\varrho_0}{\varrho} = \log \frac{N_0}{N} = \frac{Mgx}{RT}. \qquad (2)“$$

Zu dieser Gleichung müssen wir jedoch bemerken, dass sie nur für „Massenpunkte“, und Molekeln im Vakuum gilt. Besonders die zweite Bedingung ist sehr wichtig im Hinblick auf Perrins Beziehung für die Masse m von suspendierten Teilchen

$$m' = \frac{4\pi r^3}{3}(\sigma - \sigma'). \qquad (3)$$

In der Emulsion einer Substanz der Dichte ϱ in einem Medium der Dichte ϱ' ist die mittlere Dichte der Emulsion Δ gegeben durch

$$\Delta_N = \frac{Nv\varrho + [V - Nv]\varrho'}{V},$$

wenn V das Volumen der Emulsion, v das eines einzelnen Teilchens und N die Anzahl der vorhandenen Teilchen bezeichnet. Wenn die Teilchenzahl um das p-fache zunimmt, wird die mittlere Dichte der Emulsion $\Delta_{pN} = \frac{pNv\varrho + [V - Nv]\varrho'}{V}$. Wir haben daher

$$\frac{\Delta_{pN}}{\Delta_N} = \frac{pNv\varrho + [V - Nv]\varrho'}{Nv\varrho + [V - Nv]\varrho'} = p - \frac{(p-1)V\varrho'}{Nv\varrho + [V - Nv]\varrho'}. \qquad (4)$$

Bereits Perrin zeigte, dass dieser Ausdruck nur gleich p wird, wenn $V\varrho'$ sehr klein oder $Nv(\varrho - \varrho')$ sehr gross im Vergleich zu $V\varrho'$ ist, mit anderen Worten dann, wenn man die Masse der dispersen Phase vernachlässigen kann oder die Masse dieser Phase sehr gross im Verhältnis zur Masse der dispergierten Substanz ist. Bei verdünnten Lösungen, bei denen $V\varrho'$ gross ist bzw. N klein, wird die mittlere Dichte nicht von der Zahl der Molekeln beeinflusst, die Gleichung

$$\frac{\Delta_{pN}}{\Delta_N} = p - \frac{(p-1)V\varrho'}{V\varrho'} = 1 \qquad (5)$$

wird von p unabhängig. $\frac{\varrho}{\varrho_0}$ und $\frac{N}{N_0}$ proportional zu setzen, ist aber

[1]) Vgl. Jäger, a. a. O., Kap. 16.

[2]) Jäger, a. a. O., S. 152.

weder für verdünnte noch für konzentrierte Lösungen angängig, und folglich wird auch die Beziehung

$$\frac{Mgx}{RT} = \frac{M'gx'}{RT} \text{ oder } \frac{M}{M'} = \frac{x'}{x} \tag{6}$$

unzulässig.

Burton wandte auch wirklich gegen Perrins Experimente ein, dass bei hinreichend grosser Schichthöhe eines Suspensoids keine merkbare Konzentrationsänderung mit der Schichthöhe mehr zu finden sei. Die gleichmässige Konzentration ist weder ein labiler Zustand der Suspension, noch ändert sie sich mit der Zeit nach dem Exponentialgesetz, das die kinetische Wärmetheorie erfordert. Man bemerkt z. B., dass eine von Faraday hergestellte kolloide Goldlösung, die in der Royal Society aufbewahrt wird, seit der Zeit ihrer Darstellung die einheitliche Konzentration durch alle Schichten bewahrt hat. Burton nimmt elektrische Abstossung der Teilchen an, um diese Erscheinung zu erklären. Porter und J. J. Hedges[1]) halten diese Deutung für unrichtig, weil sie zu einer „Anhäufung der Moleküle an der Grenzfläche“ führen würde. Dass diese aber wirklich vorhanden ist, ersieht man aus Porters eigener Fig. 4[2]). Der Anstieg der Dichte an den seitlichen Begrenzungen der Lösung erfährt aber bei diesen Autoren gegenüber der Feststellung keine Berücksichtigung, dass „die einzige Konzentrationsänderung von der obersten horizontalen Schicht aus abwärts stattfindet“, trotz der Bedeckung der Suspension mit einem Mikroskopdeckglas. Bei einer Untersuchung, die Verfasser unter Leitung Professor Porters ausführte, wurde aber bei Schwefelsuspensionen ein dicker Schwefelniederschlag auf dem Boden und an den Seitenwänden des benutzten Glases bemerkt. Ein reines Glasrohr, das in dem Glase stehen blieb, überzog sich dick mit Schwefel. Der Fall der oberen horizontalen Begrenzungsfläche ist nun vielleicht nicht völlig dem der anderen gleichzusetzen. Die horizontalen Grenzflächen üben zwar eine Kraft in dieser Richtung aus, und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen diesen Kräften und den elektrischen Kräften der geladenen Teilchen ein. Aber an der oberen und unteren Grenzfläche fallen die Schwerkraft und die Oberflächenspannung zu sehr ins Gewicht und verdecken den Effekt[3]).

Porter selbst klärt die Sachlage im letzten Absatz seines Aufsatzes[4]). „In Wirklichkeit existieren in einer Suspension drei Schichten,

[1]) Trans. Far. Soc. **18**, 91 (1922); Phil. Mag. (6) **44**, 641 (1922).

[2]) Porter und Hedges, a. a. O.

[3]) Die Wirkung eines dünnen Mikroskopdeckglases braucht nicht mit der dicker horizontaler Wände identisch zu sein.

[4]) Porter, a. a. O.

für die besondere Namen eingeführt werden mögen. Erstens gibt es eine sehr dünne Schicht, ohne jede Grenzfläche, die einen besonderen Wert für die Konzentration besitzt. Dies ist die besonders von Willard Gibbs behandelte Schicht und soll nach ihm genannt werden. Ihre Dicke ist von der Grössenordnung der intermolekularen Kräfte. Zweitens existiert die von Perrin untersuchte Schicht, „dünner als $^1/_{10}$ mm“, in der die Konzentrationsänderung des Suspensoids gemäss den Gasgesetzen erfolgt, analog der Druckänderung in der Atmosphäre zu berechnen. Dies sei die Perrinschicht. Drittens gibt es eine Schicht von 1—2 mm Dicke (im speziellen in vorliegender Arbeit behandelt), in der noch Konzentrationsänderung stattfindet, die aber nach der Methode von Perrin nicht berechnet werden kann. Diese Schicht geht allmählich in den Hauptteil der Suspension über, in dem die Konzentration einheitlich ist“. Der vierte Teil stellt also die Hauptmasse der Suspension dar, der dritte Teil ein Übergangsgebiet zwischen einem Gebiet der Suspension, in dem in der von Perrin gezeigten Art die Gasgesetze gelten, und dem Gebiet einheitlicher Dichte, das dem flüssigen Aggregatzustand, der als Grenzzustand von den kolloiden Teilchen einer Suspension erreicht wird, nahe kommt.

Die Abhängigkeit der Grösse N von der Schichtdicke ist für eine kolloide Lösung am besten dargestellt durch die Gleichung

$$\varrho = \varrho_0 e^{-2hmz}, \tag{7}$$

die die Masse in Abhängigkeit von z enthält (vgl. Gleichung 3). Wir bemerken hierzu, dass Perrins Beziehung nur unter der Voraussetzung gilt, dass die hydrostatischen Kräfte in der Lösung homogen verteilt sind. Mit σ' bezeichnen wir nun die Dichte der Lösung selbst, die in erster Annäherung, bei Annahme grosser Teilchendichte, sich darstellt durch

$$\sigma' = c + k\varrho. \tag{8}$$

Gleichung (7) wird dann

$$\varrho = \varrho_0 e^{-2hv(\sigma - c - k\varrho)z}. \tag{9}$$

Für ϱ im Exponenten den Näherungswert von Gleichung (7) eingesetzt ergibt

$$\varrho = \varrho_0 e^{-2hv\left(\sigma - c - k\varrho_0 e^{-2hmz}\right)} = \varrho_0 e^{-\alpha z} \cdot e^{\beta z e^{-\gamma z}}, \tag{10}$$

worin α, β, γ Konstanten darstellen.

Gleichung (10) logarithmiert und differenziert ergibt

$$\log \varrho = (A + B\varrho)z + C$$

$$\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dz} = A + B\varrho + Bz\frac{d\varrho}{dz}$$

$$\frac{d\varrho}{dz}\left(\frac{1}{\varrho} - Bz\right) = A + B\varrho$$

$$\frac{d\varrho}{dz} = \frac{A + B\varrho}{\frac{1}{\varrho} - Bz}. \tag{11}$$

Die Natur der ϱz-Kurve ersieht man leicht aus dem Neigungswinkel nach Gleichung (11). Betrachten wir die Änderung der Dichte mit der Entfernung von der Oberfläche, bis $\varrho = 0$ wird,

$$\frac{d\varrho}{dz} = 0, \tag{12}$$

so bedeutet dies „gasförmiger Zustand“ mit einheitlicher Dichte. Wächst ϱ, finden wir Abweichungen von den Gasgesetzen, und wenn es den Wert erhält, der sich durch die Beziehung

$$\frac{1}{\varrho} - Bz = 0 \tag{13}$$

ausdrückt, so wird

$$\frac{d\varrho}{dz} = \infty. \tag{14}$$

Dies entspricht einer plötzlichen Dichteänderung um einen erheblichen Betrag, würde also einer „Kondensation“ des Gases gleichzusetzen sein. Hat ϱ den Wert in Gleichung (13), so ändert die Neigung der Kurve ihr Vorzeichen und wird $-\infty$. Dies bedeutet einen Knick in der ϱz-Kurve und nach diesem wird die Neigung ganz klein. Dies entspricht dem „flüssigen Aggregatzustand“. Der Punkt ∞, durch den die Kurve zwischen einheitlicher Gasdichte und einheitlicher Flüssigkeitsdichte zu gehen scheint, ist vielleicht ein labiler Zustand, den man mitunter experimentell erhält. Ein unscharfer Übergang stellt sich auf einer schwach geneigten Kurve dar, wie sie Porter und Hedges erhielten. Die Lichtquelle selbst, worauf schon die Autoren hinwiesen, war eine Quelle der Verschiebung für die Verteilung der Teilchen.

Die obigen Ausführungen deuten die Verhältnisse in der Perrinschicht. Vielleicht ist es danach also unberechtigt, den Wert, den man für die Avogadrosche Zahl in dieser Schicht erhalten hat, mit dem Wert der Avogadroschen Zahl für die Moleküle in einem Gase gleichzusetzen.

Eine Umformung von Perrins Gleichung (2) gestattet, die Abhängigkeit der Avogadroschen Zahl von der Teilchengrösse zu prüfen. Wenn p sehr gross ist, wird Gleichung (4)

$$\frac{\Delta_{pN}}{\Delta_N} = p\left\{1 - \frac{V\varrho'}{Nv\varrho + (V - Nv)\varrho'}\right\}$$

und Gleichung (2) nimmt die Form an

$$e^{-\frac{Mgx}{RT}} = p\left\{1 - \frac{V\varrho'}{Nv\varrho + (V - Nv)\varrho'}\right\}.$$

Ist $V = 1$, N die Zahl der Teilchen im Kubikzentimeter bedeutet, so wird

$$e^{-\frac{Mgx}{RT}} = p\left\{1 - \frac{\varrho'}{\varrho' - \frac{Nv}{V}(\varrho - \varrho')}\right\}, \tag{15}$$

worin V in dem rechten Ausdruck stehen blieb, um die Gleichheit der Dimensionen der beiden Grössen anzuzeigen, deren Differenz den Nenner des zweiten Ausdrucks in der Klammer bildet.

Sind für zwei kolloide Lösungen nun die Werte für x gefunden, bei denen die Konzentrationen im Verhältnis p wachsen, so erhalten wir

$$\frac{e^{-\frac{Mgx}{RT}}}{e^{-\frac{Mg'x'}{RT}}} = e^{\frac{g}{RT}(Mx - M'x')} = \frac{1 - \frac{\varrho'}{\varrho' - \frac{Nv}{V}(\varrho - \varrho')}}{1 - \frac{\varrho'}{\varrho' - \frac{N'v}{V}(\varrho - \varrho')}}. \tag{16}$$

Gleichheit von N und N' kann jetzt nach dieser Beziehung geprüft werden. Die Resultate von Porter und Hedges scheinen die erwartete Übereinstimmung nicht zu zeigen. Indem Porter vor der irrtümlichen Annahme warnt, dass die „Grenzkonzentration" in der Faradayschicht, wie wir sie hier nennen wollen, eine „Sättigungskonzentration" darstellt, meint er, „dass dieselbe Kurvenart bei der Prüfung noch verdünntere Lösungen erhalten werde. Der Wert von K ist also verschieden für die beiden Kurven", wobei K die Konstante des Porterschen Gesetzes für die Abhängigkeit der Dichte von der Schichtdicke ist,

$$\frac{dn}{dy} = Kn(1 - bn)^2. \tag{17}$$

K wird gesetzt für $\frac{gNm(u - r)}{R_0 T u^2}$.

Dies deutet Porter so, dass sichtlich „die Grösse des festen Kerns sich auf die Hälfte verringert, wenn die Suspension auf die halbe Konzentration verdünnt wird". Dieser Effekt kann in gleicher Weise auch dazu benutzt werden, die hier behandelte Abhängigkeit von N zu prüfen.

Lucknow (Britisch-Indien), Universität.
27. Februar 1927.

Die physikalisch-chemischen Ursachen für die Wirkung des Phenol-Camphermedikaments.

Von

Paul Günther und **Margot Peiser.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 5. 27.)

Von Herrn Prof. Franz Müller (Berlin) wurden wir dazu angeregt, einige physikalisch-chemische Feststellungen über die Systeme Phenol—Campher und Phenol—Campher—Wasser zu machen. Die Untersuchung diente dem besonderen Zweck, die Ursachen für die pharmakologischen Eigenschaften eines bestimmten Phenol-Camphergemisches aufzuklären.

Die pharmakologischen Eigenschaften des flüssigen Gemisches von etwa 62 Gewichtsteilen Campher und 38 Gewichtsteilen Phenol unterscheiden sich wesentlich von den Eigenschaften konzentrierter wässeriger Phenollösungen. Während etwa 5%ige Lösungen von Phenol in Wasser schon gewisse Ätzwirkungen ausüben, kann das genannte Gemisch auf die feuchte Mundschleimhaut ohne Schädigung gebracht werden.

Grundsätzlich kamen drei Ursachen hierfür in Betracht.

1. Eine chemische Verbindung zwischen gleichen Molekülzahlen von Phenol und Campher könnte die Eigenschaften der Komponenten in physiologischer Hinsicht teils abgeschwächt und teils weitgehend verändert enthalten. Die besondere pharmakologische Wirkung des genannten Gemisches, das gerade ein äquimolekulares Gemisch ist, wäre die Wirkung einer neuen chemischen Verbindung.

2. Die Wirkungsweise des Medikamentes wäre aus dem Nernstschen Verteilungssatz zu verstehen, wobei der Campher das eine Lösungsmittel für das Phenol wäre, und als das andere Lösungsmittel das wässerige Sekret der Schleimhaut betrachtet werden müsste, das sofort entsteht, wenn das genannte Gemisch mit ihr in Berührung kommt. Das Phenol würde dann in diese wässerige Phase nach Massgabe seines Verteilungskoeffizienten zwischen Campher und Wasser hinübertreten, und die physiologische Wirksamkeit könnte durch die Konzentration des Phenols in der wässerigen Phase bestimmt sein,

[1]) Diese Erklärungsmöglichkeit ist schon von Wieland (Therapeutische Halbmonatshefte **35**, 244 (1921)) diskutiert worden.

während das Phenol in der Campherphase aus irgendwelchen Gründen unwirksam bliebe. Die Applikation mit Campher hätte vor der direkten Applikation einer geeignet konzentrierten wässerigen Phenollösung nur den Vorteil, dass die Sekretion der Schleimhaut nicht zu einer Verdünnung der Phenollösung führen könnte, weil dieser Stoff entsprechend seinem Verteilungskoeffizienten aus der Campherphase, die ihn in vergleichsweise hoher Konzentration enthält, immer nachgeliefert würde. Diese Erklärungsweise setzt voraus, dass die pharmakologische Wirkung des genannten Phenol-Camphergemisches schliesslich eine reine Phenolwirkung sei, allerdings eine besonders gut definierte und reproduzierbare, aber nach dem pharmakologischen Befunde soll das zum mindesten zweifelhaft sein.

3. Schliesslich besteht die Möglichkeit, dass die pharmakologische Wirkung durch eine komplizierte Umsetzung des Phenol-Camphermedikamentes mit dem wässerigen Sekret der Schleimhaut hervorgerufen würde, wobei es zum Auftreten einer dritten, überwiegend Campher enthaltenden Phase kommen könnte und nun jede einzelne der vorhandenen Phasen einen besonderen Teil des pharmakologischen Gesamteffektes verursachte.

Die folgenden Versuche beweisen, dass die unter 2. und 3. aufgeführten Fälle zusammen auftreten, und auch pharmakologisch dürfte die komplexe Wirkung am leichtesten auf ein polyäres System zurückzuführen sein.

1. Die Existenz einer chemischen Verbindung zwischen Phenol und Campher im einfach molekularen Verhältnis ist von Léger[1]) behauptet worden. In den älteren Arbeiten[2]) gehen die Meinungen darüber, wie weit Campher in Mischung mit anderen organischen Körpern beim Zusammenschmelzen Verbindungen bildet, recht auseinander. In neuerer Zeit kommt Caille[3]) auf Grund seiner Untersuchung des Systems Campher—Resorcin zu der Anschauung, dass die auch von Léger[1]) gefundene Verbindung Résorcine monocamphrée tatsächlich bestehe, während er die Existenz noch anderer von Léger angeführter Verbindungen zwischen diesen Komponenten nicht anerkennt.

Um die Frage nach dem Auftreten einer chemischen Verbindung zu klären, wurde die Kurve der Erstarrungspunkte der Phenol-Camphergemische aufgenommen. Für das Gemisch Phenol-Resorcin hat Caille eine Erstarrungskurve publiziert.

---

1) Léger, Bulletin de la Société Chimique de France (3) **4**, 725 (1890).

2) Buffalini, Gazzetta Medica Italiana-Lombardina 1873, S. 359; Paschkis und Obermayer, Pharmazeutische Post 1888, S. 741.

3) Caille, Compt. rend. **148**, 1458 (1909).

Die Aufnahme der Erstarrungskurve von Phenol-Camphergemischen zeigte insofern gewisse Schwierigkeiten, als hierbei starke Unterkühlungserscheinungen auftraten. Der Schmelzpunkt des reinen Camphers liegt bei 178°, der Erstarrungspunkt des angewandten Phenols lag bei 39·5°. Das Phenol war demnach nicht ganz trocken, sondern enthielt noch 0·23% Wasser. Diese Zahl ist den Feststellungen von E. Paternò und Ampola[1]) über die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Phenols durch Zusatz von Wasser entnommen. Phenol-Camphergemische mit einem Camphergehalt von 20 bis 65 Molekülprozenten Campher sind bei Zimmertemperatur flüssig.

Während nun die phenolreichen Gemische und diejenigen campherreichen Gemische, die schon in der Nähe der Zimmertemperatur fest werden, leicht zu bestimmende Erstarrungspunkte haben, treten bei den Gemischen, die wesentlich unter Zimmertemperatur erstarren, und besonders dann, wenn sie viel Campher enthalten, sehr störende Unterkühlungserscheinungen auf. Dies ist verständlich, weil die infolge der niedrigen Erstarrungstemperatur geringe Wärmebewegung der Moleküle der zufälligen Bildung von Kristallisationskeimen nicht günstig ist, und weil der komplizierte Charakter der Camphermoleküle die Bildung von Aggregaten, die gut genug geordnet sind, um als Kristallisationskeime wirken zu können, noch besonders erschwert.

Die 17 Messungen an Gemischen mit Phenolgehalten zwischen 36·4 und 66·0 Molekularprozenten wurden in der Weise angestellt, dass man mit Thermometer und Uhr die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gemische unter stetem Umrühren mass. Hierbei befand sich das Gemisch in einem Glasgefäss, das von einem Luftmantel umschlossen war, um es vor zu schneller Abkühlung durch die Kältemischung zu schützen. Als Kältemischung diente im allgemeinen ein Gemisch von Eis und Viehsalz von abgestufter Temperatur und für die tiefsten Erstarrungspunkte ein Bad von fester Kohlensäure und Alkohol. Der Erstarrungspunkt erscheint bei diesem Verfahren als ein Knickpunkt in der Abkühlungskurve im Sinne einer Verzögerung der Abkühlung infolge des Freiwerdens der Schmelzwärme. Die auf diese Weise erhaltenen Knickpunkte waren auch bei den ungünstigsten Gemischen leidlich scharf. Es gelang bei den in die Tabelle 1 aufgenommenen Erstarrungspunkten im allgemeinen, sie mehrmals bis auf einige Zehntel Grad zu reproduzieren, so dass die ganzen Grade als sicher gelten können. Nur bei dem Gemisch aus gleichen Gewichtsmengen blieb die Unstimmigkeit ein wenig grösser.

[1]) E. Paternò und Ampola, Gazetta Chimica Italiana **27** (I), 523 (1897).

Tabelle 1.

Gewichtsprozente		Erstarrungspunkt in Grad
Phenol	Campher	
0·0	100·0	+178
16·0	84·0	+ 86
26·0	74·0	+ 3·0
30·0	70·0	— 12·5
31·8	68·2	— 16·5
34·0	66·0	— 15·5
36·8	63·2	— 15·2
38·4	61·6	— 13·7
38·8	61·2	— 15·5
39·0	61·0	— 15·8
41·0	59·0	— 15·5
42·0	58·0	— 15·0
46·0	54·0	— 18·2
49·9	50·1	— 22·5
50·0	50·0	— 21·5
50·8	49·2	— 24·5
52·1	47·9	— 27·1
53·5	46·5	— 32·3
65·0	35·0	— 7·2
75·0	25·0	+ 15·7
100·0	0·0	+ 39·5

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der untersuchten Phenol-Camphergemische in Gewichtsprozenten angegeben. Ihre kurvenmässige Darstellung in Fig. 1, bei der der Phenolgehalt in Molekular-

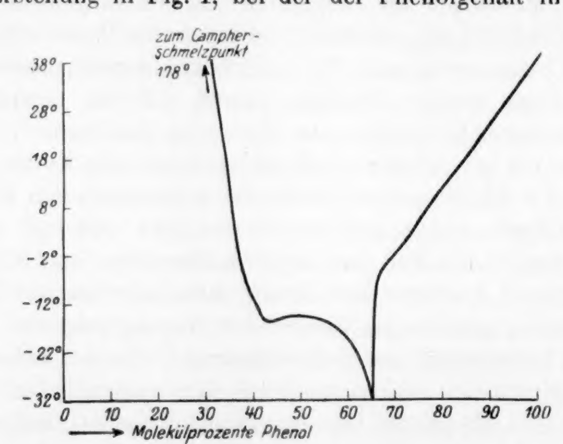


Fig. 1. Erstarrungspunkte.

prozenten aufgetragen ist, zeigt das Auftreten eines sehr flachen Maximums bei dem Gemisch mit 50 Molekülprozenten Phenol und ein tiefes Eutektikum bei 65·0 Molekülprozenten Phenol. Das Auftreten

des Maximums bestätigt allerdings die von Léger[1]) behauptete Existenz einer Verbindung von Phenol und Campher in gleichen Molekülzahlen, doch macht es die Flachheit des Maximums verständlich, dass es sich nur um eine ganz lockere Verbindung handelt, wohl kaum um etwas anderes als um ein Solvat. Léger hat sich offenbar bei seinen Versuchen über die Bedeutung der Unterkühlung getäuscht, denn er gibt für diese Verbindung als Erstarrungspunkt — 32° an, während der richtige Erstarrungspunkt — 13·7° beträgt. Nicht bestätigt hat sich aber die von Léger ebenfalls behauptete Existenz einer Verbindung von zwei Molekülen Phenol mit einem Molekül Campher; dieses Gemisch entspricht vielmehr sehr nahe dem eutektischen Gemisch. Aber auch diese Mischung erstarrt nicht, wie Léger angibt, erst unterhalb von — 50°, sondern bereits bei — 32°.

Tabelle 2. Brechungsexponenten der Phenol-Camphergemische. (Für Natriumlicht.) Bei 18°.

Gewichtsprozente		Brechungs-index
Phenol	Campher	
69·5	30·5	1·5274
64·5	35·5	1·5239
59·1	40·9	1·5199
53·9	46·1	1·5156
48·9	51·1	1·5116
47·0	53·0	1·5105
46·0	54·0	1·5095
45·8	54·2	1·5094
45·0	55·0	1·5091
44·4	55·6	1·5082
43·0	57·0	1·5072
42·0	58·0	1·5064
41·0	59·0	1·5058
39·7	60·3	1·5049
38·4	61·6	1·5039
34·0	66·0	1·5000
28·2	71·8	1·4951

Weiterhin wurde noch der optische Brechungsindex der bei Zimmertemperatur flüssigen Phenol-Camphermischungen mit einem Pulfrich-Refraktometer bestimmt, und zwar ursprünglich zu analytischen Zwecken. Das Refraktometer war mit Toluol geeicht worden. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte beziehen sich auf 18° und das Licht der gelben Natriumlinie. Die Zusammensetzung der Gemische ist wiederum in Gewichtsprozenten angegeben. Die Brechungsindizes

[1]) Loc. cit.

nehmen mit steigendem Phenolgehalt zu. Das hierbei verwandte Phenol enthielt wiederum 0·23% Wasser, was durch die Bestimmung der Erstarrungspunkte ermittelt war. Die erhaltenen Werte des Brechungsindex sind in Fig. 2 graphisch dargestellt, wobei die Abszisse wieder die Molekülprozente Phenol angibt. Die Indizes steigen fast geradlinig mit dem Phenolgehalt an, und auch dieses beinahe streng additive Verhalten des spezifischen Refraktionsvermögens deutet darauf hin, dass zwischen den Komponenten der Gemische keine oder doch jedenfalls nur eine ganz lockere Verbindung von in physikalischer Hinsicht gar nicht deutlich gekennzeichnetem Charakter besteht. Da die Indexkurve offenbar bei den phenolreichen Gemischen mit steigendem

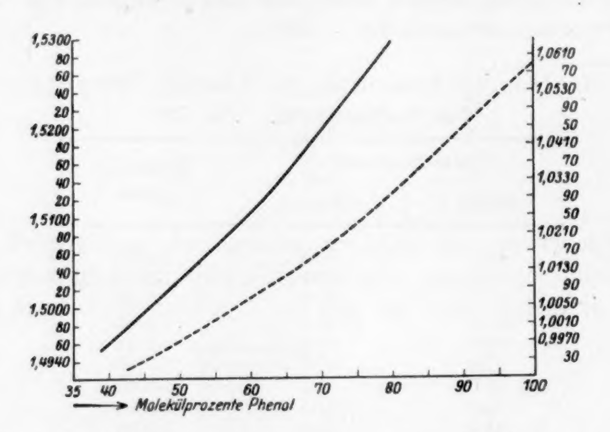


Fig. 2. Brechungsexpoeenten (———) und spez. Gewichte (– – – –) von Phenol-Camphergemischen.

Phenolgehalt ein wenig steiler ansteigt als bei den phenolarmen Gemischen, so lag es nahe, ein gleiches Verhalten, wie es hier die optische Dichte zeigt, auch für die Massendichte zu vermuten. So wurden denn auch die spez. Gewichte mehrerer Phenol-Camphermischungen in flüssigem Zustande mit Hilfe eines Oswald-Sprengel Pyknometers bestimmt. Die Einfüllung der zu untersuchenden Gemische erfolgte in der üblichen Weise in einem Thermostaten, und die in Tabelle 3 wiedergegebenen Daten beziehen sich auf 15·8°. Die graphische Darstellung der Werte ist ebenfalls in Fig. 2 (gestrichelt) enthalten. Wie man sieht, nimmt auch die Massendichte mit steigendem Phenolgehalt zu, und zwar bei den hohen Phenolgehalten etwas schneller als bei den niedrigen.

Tabelle 3. Spez. Gewicht der Phenol-Camphergemische.

Gewichtsprozente		Spez. Gewicht	Temperatur in Grad
Phenol	Campher		
0·0	100·0	0·8110	
26·0	74·0	0·9952	15·8
32·7	67·3	0·9988	15·8
34·0	66·0	1·0011	15·8
40·0	60·0	1·0039	15·8
43·9	56·1	1·0077	15·8
45·0	55·0	1·0080	15·8
49·8	50·2	1·0106	15·8
52·8	47·2	1·0130	15·8
56·0	44·0	1·0149	15·8
100·0	0·0	1·0596	15·8

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das nahezu additive Verhalten des spezifischen Brechungsvermögens und der Massendichte die Existenz einer einigermassen festen Verbindung zwischen Phenol und Campher unwahrscheinlich macht, und dass auch der Verlauf der Erstarrungskurve mit dem sehr flachen Maximum nur auf eine ganz lockere Verbindung hindeutet. Keinesfalls erscheint es angängig, die besondere pharmakologische Wirkung des eingangs erwähnten Phenol-Camphergemisches als spezifische Wirkungsweise einer besonderen Verbindung zwischen Phenol und Campher zu deuten.

Die eingangs unter Ziffer 2 aufgeführte Möglichkeit, die pharmakologische Wirkung lediglich auf eine Verteilung des Phenols zwischen einer neuauftretenden wässerigen Phase und der Campherphase nach dem Nernstschen Verteilungssatz zurückzuführen, wird durch den Befund widerlegt, dass schon das Hinzufügen geringer Wassermengen zu einem Gemisch mit 15 Molekülprozent Campher zur Abscheidung einer bei Zimmertemperatur festen Phase führt, die natürlich zur Hauptsache aus Campher besteht. Fügt man immer mehr Wasser hinzu, so kommt es noch zur Ausbildung einer dritten flüssigen Phase, die aus einer Lösung von Phenol in Wasser besteht und im allgemeinen über der Lösung des Phenols im Campher geschichtet bleibt.

Auch wenn die Erscheinungen nicht durch das Auftreten einer festen Phase jedenfalls bei allen Gemischen, die mehr als 15 Molekülprozente Campher enthalten, kompliziert würden, wäre eine quantitative Gültigkeit des Nernstschen Verteilungssatzes gar nicht zu erwarten, da die Fähigkeit des Phenols, Wasser zu lösen, durch den Zusatz von Campher in wechselnden Mengen natürlich nicht plötzlich verloren gehen kann, so dass eine flüssige Phenol-Campherphase, die mit einer

wässerigen Phenollösung im Gleichgewicht wäre, je nach ihrem Camphergehalt verschiedenen Mengen des übergeschichteten Wassers aufgenommen haben müsste. Man hätte es also auch dann nicht mit der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei voneinander unabhängigen Lösungsmitteln zu tun.

Dass bei Zusatz von Wasser zu einem Phenol-Camphergemisch schliesslich drei Phasen entstehen, hat schon Léger[1]) beobachtet. Aber auch hier ist das Auftreten der festen Phase so gut wie bei der Erstarrung durch Abkühlung und wohl auch aus denselben Gründen mit erheblichen Verzögerungserscheinungen verbunden. Fügt man zu einem Phenol-Camphergemisch tropfenweise Wasser, so bleibt das Wasser zunächst unvermischt, kann aber durch Schütteln mehr oder weniger leicht zur Auflösung in der Phenol-Campherphase gebracht werden. Wenn eine hinreichende Wassermenge gelöst ist, kommt es zur Bildung der festen Phase, aber diese tritt oft erst nach 1 bis 2 Tagen als schwache Opaleszenz der Lösung und erst nach mehreren Tagen in Form abfiltrierbarer Kristalle in Erscheinung. Gibt man weiter Wasser hinzu, so kann man ziemlich scharf den Punkt erkennen, wo auch durch Schütteln und Stehenlassen kein Wasser von der Phenol-Campherphase mehr aufgenommen wird und sich nunmehr eine dritte wässerige Phase ausbildet, die etwas Phenol enthält. Die unzulängliche Beachtung der Verzögerungserscheinungen, mit denen das Ausfallen der festen Phase verbunden ist, hat Léger[2]) zu der Meinung geführt, dass sich erst eine wässerige Phase ausbilde und erst beim Zusatz grösserer Mengen Wasser es zur Campherabscheidung komme.

Man konnte aber von vornherein erwarten, dass das Auftreten der festen Phase, wenn es überhaupt erfolgt, dem der zweiten flüssigen Phase voranginge. Das Auftreten der festen Phase wäre aus zwei Gründen zu verstehen. Entweder tritt beim Wasserzusatz die erste Wassermenge gelöst in die Phenol-Campherphase ein und verdrängt daraus gewissermassen den Campher. Dieser Verdrängungseffekt muss aber, wenn er überhaupt eintritt, vor dem Auftreten einer besonderen wässerigen Phase sich zeigen, denn sobald einmal ein Tropfen Wasser gleichgewichtsmässig neben der Phenol-Campherphase Bestand hat, ändert sich die von dieser Phase aufgenommene Wassermenge nicht mehr, wenn man die überstehende Wassermenge vermehrt. Oder man könnte das Auftreten der festen Ausfällung so deuten, dass durch das überstehende Wasser eine fortschreitende Auslaugung des Phenols aus

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

der Campherphase erfolgt, bis schliesslich die Sättigungslöslichkeit des Camphers im wässerigen Phenol erreicht ist. Aber die geringe Löslichkeit des Phenols im Wasser und der Umstand, dass alle drei Phasen immer schon auftreten, wenn die zugesetzte Wassermenge noch gering ist im Vergleich mit der angewandten Phenolmenge, schliesst die letztere Deutung aus.

Wegen der Verzögerungserscheinung ist es niemals mit Sicherheit gelungen, denjenigen Punkt zu bestimmen, bei welchem mit steigendem Wasserzusatz die Ausbildung der festen Phase begann. Wohl dagegen konnte man den Punkt bestimmen, bei dem nach heftigem Schütteln, Stehenlassen und Zentrifugieren eine wässerige Phase neben der öligen Phenol-Campherphase erkennbar wurde. Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass aus einer Mikrobürette, die im Prinzip auf $^1/_{100}$ cm^3 genau abzulesen war, Wasser zugegeben wurde. Reines Phenol vermag bei 15·8° 39·7$^0/_0$ Wasser aufzunehmen, ehe es zur Bildung einer wässerigen Phase kommt. Bei den Versuchen mit den Phenol-Camphergemischen wurde die Titration beendet, wenn das Volumen der wässerigen Phase von der Grössenordnung eines Tropfens, also eines zwanzigstel Kubikzentimeters war. Die hierzu nötige Wassermenge — fast immer von der Grössenordnung mehrerer Kubikzentimeter — wurde durch die Menge des insgesamt angewandten Phenols dividiert und so wurde ein Mass für die Beeinflussung erhalten, die die Aufnahmefähigkeit des Systems für Wasser durch den Zusatz von Campher erfährt. Bei all diesen Versuchen, die meistens nach stundenlangem Zentrifugieren der einzelnen Proben erst als beendet angesehen wurden, lag dann stets eine geringe Menge einer festen Abscheidung am Boden des Gefässes. Zur Sicherung der Ergebnisse wurden die Versuche mit den am meisten interessierenden Mischungsverhältnissen mehrere Male mit befriedigend übereinstimmenden Resultaten wiederholt.

In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Versuche enthalten. Die ersten Kolumnen enthalten die Zusammensetzung und die Gesamtgewichte der angewandten Mischungen, die von 5 bis etwa 100 g schwankten. Die 5. Spalte enthält die zugesetzte Wassermenge in Kubikzentimetern und auch die Temperatur, sofern sie nicht 15·7 bis 16·0° betrug. In der 6. Spalte ist der Gesamtwassergehalt der Gemische angegeben, wie er sich aus dem zugefügten Wasser und den in dem nicht ganz trockenen Phenol schon vorher vorhandenen Wasser zusammensetzt. Die 7. Spalte schliesslich enthält den Quotienten aus der Gewichtsmenge des insgesamt vorhandenen Wassers durch das

Tabelle 4. Wasseraufnahme von Phenol-Camphergemischen.

Gesamtgewicht in Gramm	Gewichtsprozente		Wassergehalt des Phenols in Prozent	Wasserzusatz in cm^3	Gesamtwassergehalt in Gramm	$\frac{\text{Wasser}}{\text{Phenol}}$
	Phenol	Campher				
10·261	100·00	0·00	0·23	4·05	4·074	0·397
5·098	92·00	8·00	0·23	1·65 $t = 43°$	1·661 (?)	0·347 (?)
20·988	90·13	9·87	0·23	5·35 $t = 25°$	5·393 (?)	0·288 (?)
19·908	79·61	20·39	0·23	2·98 $t = 21°$	3·011	0·190
34·649	69·46	30·54	0·23	3·27 $t = 19°$	3·325	0·138
36·975	64·49	35·51	0·23	2·95	3·005	0·126
37·421	59·14	40·86	0·23	2·50	2·550	0·117
37·958	50·76	49·24	0·23	0·35	0·358	0·105
38·222	48·92	51·08	0·23	1·90	1·942	0·107
37·821	44·01	55·99	0·23	1·65	1·689	0·100
39·352	39·67	60·33	0·23	1·50	1·536	0·098
101·398	39·41	60·59	0·23	3·80	3·891	0·096
17·529	38·40	61·60	0·23	0·65	0·665	0·098 [1]
79·576	36·73	63·27	0·23	2·95	3·017	0·103
10·360	32·00	68·00	0·23	0·35	0·358	0·108
99·657	30·06	69·94	0·23	3·20	3·269	0·109
38·353	28·20	71·80	0·23	1·15	1·175	0·109

Gewicht des insgesamt vorhandenen Phenols. Diese Quotienten sind in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Phenols in dem an-

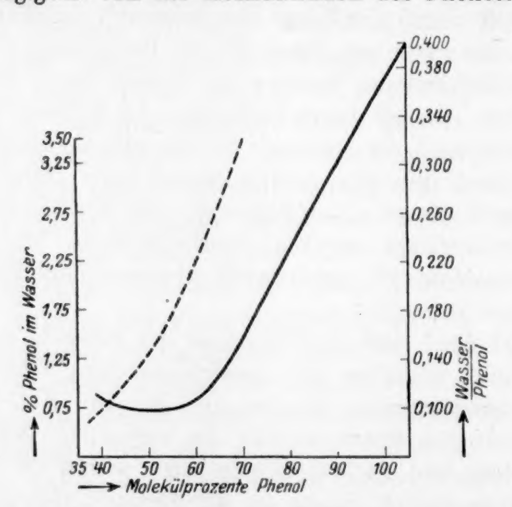


Fig. 3. Wassergehalt von Phenol-Camphergemischen (———) und Phenolgehalt der wässerigen Phase im Gleichgewicht (- - - - -).

[1] Äquimolekulares Gemisch. Molekulare Zusammensetzung des Triphasengemisches: 39·82 Molekülprozent Phenol, 39·59 Molekülprozent Campher, 20·59 Molekülprozent Wasser.

gewandten Phenol-Camphergemisch in der Fig. 3 graphisch dargestellt. Der Phenolgehalt ist hier wieder in Molekülprozenten gemessen. Die Punkte bei 93·6 und 86·6 Molekülprozenten Phenol müssen als etwas unsicher gelten und sind mit den anderen eigentlich nicht vergleichbar, weil sie bei anderen Temperaturen aufgenommen sind. Diese Mischungen sind bei Zimmertemperatur fest. Die Beobachtungen fallen aber trotzdem hinreichend gut in den allgemeinen Zug der Kurve hinein. Wie man sieht, verläuft dieser Quotient, der also ein Mass ist für die Wassermenge, die man einem Phenol-Camphergemisch zur gleichgewichtsmässigen Ausbildung einer wässerigen Phase hinzufügen muss, etwa zwischen [illegible]5 und 60 Molekülprozenten ganz niedrig und flach, und etwa in der Mitte dieser Strecke liegt das in der Medizin verwendete Gemisch. Dieses Gemisch ist also dadurch ausgezeichnet, dass eine besonders geringe Wassermenge genügt, um die Ausbildung einer eigenen wässerigen Phase gleichgewichtsmässig herbeizuführen. Man darf aber wohl annehmen, dass unter den Bedingungen der Applikation, wenn das Medikament sich in dünner Schicht auf der sehr rauhen, warmen Schleimhaut ausbreitet, die Gleichgewichtseinstellung sehr schnell erfolgt.

Der schwache Anstieg der Kurve auf der Seite noch phenolärmerer Gemische wurde in mehreren Versuchen wiedergefunden, doch erscheint er schwer verständlich. Wahrscheinlich ist bei diesen Bestimmungen die Genauigkeit geringer zu veranschlagen als bei den früheren, weil bei diesen sehr campherreichen Gemischen im Gleichgewicht verhältnismässig viel fester Bodenkörper vorhanden war, was gelegentlich die Beobachtungen über das Auftreten der wässerigen Phase erschwerte. Bei einem besonderen Versuch mit grossen Substanzmengen sah es so aus, als ob sich nach scheinbarer Gleichgewichtseinstellung beim Stehen nach vielen Tagen die Menge der wässerigen und wohl auch der festen Phase ein wenig vermehrt hatte, so dass Verzögerungserscheinungen eine etwas unrichtige Lage des Gleichgewichtes vorgetäuscht zu haben schienen. Der sehr schwache Aufstieg der Kurve nach der Seite der ganz phenolarmen Gemische dürfte nicht reell sein.

Vernachlässigt man die geringe Campherabscheidung aus dem pharmakologisch interessierenden Gemisch, so kommt diesem, wie es mit der festen Phase und der wässerigen im Gleichgewicht ist, recht genau die Zusammensetzung 1 Molekül Phenol + 1 Molekül Campher + $^1/_2$ Molekül Wasser zu. Wenn bei den medizinischen Applikationen 1 cm^3 des Gemisches zur Anwendung käme, so wäre nur 0·04 cm^3

wässeriges Sekret notwendig, um die Ausbildung einer wässerigen Phase und einer geringen Menge fester Campherphase zu bewirken.

Die Menge der festen Campherphase, die bei diesen Versuchen abgeschieden wurde, war erst bei Gemischen mit weniger als etwa 45 Molekülprozenten Phenol nicht mehr gering. Der feste Bodenkörper besteht nicht aus reinem Campher. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Auflösen in Äther konnte man noch dadurch Phenol nachweisen, dass man es mit Wasser oder verdünnter Natronlauge im Rückflusskühler kochte, wonach dann fast reiner Campher übrig blieb. Das von der Natronlauge aufgenommene Phenol wurde nach der Neutralisation mit Bromwasser als Tribromphenol qualitativ nachgewiesen. Auf eine genaue Bestimmung des Phenolgehaltes in der festen Phase wurde verzichtet. Da der Niederschlag aber bei Zimmertemperatur fest war, kann er, wie aus der Erstarrungskurve hervorgeht, niemals mehr als etwa 35 Molekülprozent, d. h. etwa 25 Gewichtsprozent Phenol enthalten haben.

Wenn auch derjenige Punkt, bei dem mit steigendem Wasserzusatz die Ausfällung der festen Phase begann, in keinem Falle genau festgestellt werden konnte, so ist es doch sicher, dass bei den campherarmen Gemischen die Ausfällung der festen Phase erst verhältnismässig spät, und zwar ganz kurz vor dem Auftreten der wässerigen Phase erschien. Bei den campherreichen Gemischen dagegen begann schon nach geringem Wasserzusatz die feste Phase auszufallen, und es waren schon verhältnismässig viel Bodenkörper ausgefallen, ehe es zur Ausbildung der flüssigen wässerigen Phase kam. Diese beiden Beobachtungen stehen im Einklang miteinander, indem einmal das Lösungsvermögen des Phenols für Wasser, solange es absolut gross ist, durch die geringen Camphermengen stark beeinflusst wird, was sich in dem steilen Abstieg der Kurve zeigt, und im anderen Falle das Lösungsvermögen des Phenols für Campher entsprechend bei den campherreichen Gemischen durch den Wasserzusatz stark verändert wird, was sich eben in dem Auftreten einer grösseren Menge des campherreichen Bodenkörpers zeigt.

Pharmakologisch interessant war noch die Frage, welche Konzentration des Phenols in der überstehenden wässerigen Phase sich einstellt. Zu diesem Zwecke wurden grössere Mengen der interessierenden Gemische mit Wasser überschichtet, wobei die Menge des Wassers immer so gering bemessen wurde, dass die von ihm aufgenommene Phenolmenge klein blieb im Vergleich zu der insgesamt vorhandenen Phenolmenge. Die wässerige Phase wurde dann mit einer Kapillar-

pipette abpipettiert und das Phenol darin nach der von Beckurts[1]) modifizierten Methode von Koppeschaar[2]) bestimmt.

Die Ergebnisse der Bestimmung sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Der Phenolgehalt der wässerigen Lösungen ist in Gewichtsprozenten angegeben. In Fig. 3 zeigt die gestrichelte Kurve graphisch die Abhängigkeit des Phenolgehaltes der wässerigen Phase von der molekularprozentischen Zusammensetzung der Phenol-Campherschmelze. Man ersieht daraus, dass im Gleichgewicht mit dem in der Medizin angewandten Gemisch gerade eine wässerige Lösung mit einem Phenolgehalt von 1·3% ist, und das soll gerade eine für die Desinfektion sehr

Tabelle 5. Phenolgehalt der wässerigen Phase von durch Wasser zersetzten Phenol-Camphergemischen.

Gewichtsprozente		Gewichtsprozente Phenol in Lösung
Phenol	Campher	
26·9	73·1	0·61
30·0	70·0	0·79
38·8	61·2	1·30
50·0	50·0	2·25
53·5	46·5	2·82
59·1	40·9	3·45

günstige Konzentration sein, die selbst noch keine nennenswerten Ätzwirkungen ausübt. Selbstverständlich wirkt die Form der Applikation des Phenols im Gemisch mit Campher auch in dem Sinne, dass bei der Nachlieferung von wässerigem Sekret die Konzentration des Phenols darin doch immer die gleiche bleibt, indem eben das Phenol-Camphermedikament nur bis zu dieser Konzentration hin Phenol nachzuliefern vermag. Tatsächlich können beträchtliche Mengen des Sekretes auf diese Weise mit Phenol versetzt werden.

Physikalisch-chemisch lässt sich die besondere Wirkung des in der Medizin verwandten Phenol-Camphergemisches folgendermassen deuten: Schon eine besonders geringe Menge wässeriges Sekret führt einerseits zur Abscheidung von Campher mit geringem Phenolgehalt, der sich fein verteilt und wirksam auf dem Gewebe niederschlagen kann, und zugleich zur Ausbildung einer wässerigen Phenollösung von der gerade bakterizid wirkenden, aber nicht ätzenden Konzentration

[1]) Beckurts, Arch. d. Pharm. **224**, 570 (1886).

[2]) Koppeschaar, Zeitschr. f. analyt. Chemie **15**, 234 (1876).

von 1·3%, die den Charakter einer Gleichgewichtskonzentration hat, und somit auch konstant erhalten bleibt, wenn immer weitere Mengen des wässerigen Sekretes nachgeliefert werden.

Zusammenfassung.

1. Für Gemische von Phenol und Campher wurde die Kurve der Erstarrungspunkte, der optischen Brechungsindizes für Natriumlicht und streckenweise auch die der spez. Gewichte aufgenommen. Es besteht keine deutlich charakterisierte Verbindung zwischen den Komponenten.

2. Beim Zusatz grösserer Mengen von Wasser entsteht im allgemeinen gleichgewichtsmässig ein ternäres System. Dies erklärt die besondere pharmakologische Wirkung eines bestimmten Phenol-Camphergemisches.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Homologe Reihen und cis—trans-Formen.

Von

Boris Nekrassow.

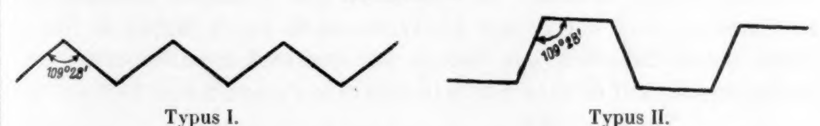
(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 27.)

Die Frage nach dem Bau der normalen Kohlenstoffketten, welche bis zur jüngsten Zeit auf dem Boden der formalen linearen Vorstellung blieb, wurde zum erstenmal von Langmuir bei seinen Untersuchungen über die Struktur der monomolekularen Schicht modellmässig behandelt. — Beim Vergleich der berechneten Dicke der monomolekularen Schicht normaler Kohlenstoffverbindungen mit den Entfernungen zwischen den Kohlenstoffatomen im Diamantgitter ($1{\cdot}54 \cdot 10^{-8}$ cm) d. h. mit der Grösse der effektiven Durchmesser der *C*-Atome, schloss Langmuir[1]) bekanntlich auf die Notwendigkeit der Annahme einer zickzackförmigen Anordnung der *C*-Atome in der normalen Kohlenwasserstoffkette.

Von ganz anderen Überlegungen — nämlich von dem Gang der physikalischen Konstanten in homologen Reihen ausgehend — kam Pauli[2]) ebenfalls zu einem zickzackförmigen Modell, wobei er zwei mögliche Typen anführte:

Schema 1.



Typus I. Typus II.

Der erste Typus entspricht dem Charakter der Oszillation vieler physikalischer Konstanten für verschiedene homologe Reihen (z. B. der Abwechslung der relativ höheren und tieferen Schmelztemperaturen bei zweibasischen Säuren); Typus 2 ist für einen Spezialfall abgeleitet und entspricht nach Pauli dem charakteristischen Gang der Dissoziationskonstanten der zweibasischen Fettsäuren und dem molekularen Drehungsvermögen einiger ihrer optisch-aktiven Ester.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie. **119**, 271 (1921).

Somit kommt nach Pauli der zweite Typus den normalen einbasischen Säuren und der erste Typus allen übrigen normalen Verbindungen zu. In den letzten Jahren wurden von Müller[1]) und später auch von anderen Forschern eine Reihe von Untersuchungen über die Struktur von Verbindungen mit langen Kohlenstoffketten in dünnen Schichten, mit Hilfe der Röntgenstrahlen durchgeführt. Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse gingen Müller und Shearer[2]) sowie auch Pauli vom tetraedrischen Modell des C-Atoms mit gerichteten Valenzen aus. Bei Annahme eines effektiven Durchmessers des Kohlenstoffatoms von 1·5 Å gelangten diese Forscher zu einigen wahrscheinlichen Strukturtypen der Kohlenwasserstoffketten, welche sich durch verschiedene Zunahme der Länge der Moleküle für jede hinzukommende CH_2-Gruppe $\left(\text{Inkrement } \frac{\Delta d}{\Delta n}\right)$ unterschieden.

Aus diesen Modellen ergibt sich, dass die Kette mit dem maximalen möglichen (bei Aufrechterhaltung der von den Autoren benutzten Grundvoraussetzungen) Inkrement 1·22 Å dem Typus 1 von Pauli analog ist, die Kette mit dem geringsten beobachteten Inkrement — 1·0 Å (vielmehr 2·0 Å pro zwei CH_2-Gruppen, wovon 0·5 Å der einen und 1·5 Å der anderen Gruppe zukommt) dagegen dem Typus 2 nach Pauli entspricht. Auf Grund von Messungen an zweibasischen Säuren und ihren Estern schreiben Müller und Shearer dem alkoholischen Radikal dieser Ester die Struktur des ersten Typus zu, dem Säureradikal dagegen sowie den freien Säuren selbst diejenige des zweiten Typus. Eine solche Deutung stösst jedoch, abgesehen von rein chemischen Bedenken (z. B. erscheint es unbegreiflich, weshalb die Oxydation der primären Alkoholgruppe zu Carboxyl oder der Ersatz des Wasserstoffs durch Metall in Säuren [siehe unten Tabelle 1] den Umbau der ganzen Kohlenwasserstoffkette bedingen soll) auf ernste Schwierigkeiten auch beim Betrachten der Inkrementenwerte $\frac{\Delta d}{\Delta n}$ für verschiedene homologe Reihen. Tabelle 1 enthält eine vergleichende Zusammenstellung der bisher erhaltenen Resultate.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, stimmen die Daten verschiedener Autoren für dieselbe Verbindung meistens gut überein, während die Mittelwerte für verschiedene homologe Reihen und sogar für die geradzahligen und die ungeradzahligen Glieder einer und derselben Reihe sich stark voneinander unterscheiden. Vom Standpunkt von Müller

[1]) Journ. Chem. Soc. **123**, 2043 (1923).

[2]) Journ. Chem. Soc. **123**, 3156 (1923).

Tabelle 1[1]. Mittleres $\frac{\Delta d}{\Delta n}$ für homologe Reihen.

Homologe Reihen	Mittleres $\frac{\Delta d}{\Delta n}$ Å	Schwankungen einzelner Werte		Verfasser
		von	bis	
Kohlenwasserstoffe				
$C_{17}-C_{21}$; C_{23}; C_{24}; C_{27}; C_{31}; C_{35}	1·30	0·85	1·45	Müller und Saville[2]
Einbasische Säuren.				
Geradzahlige C_4-C_{10}	1·14	1·08	1·24	Gibbs[3]
„ $C_{10}-C_{18}$	0·97	0·62	1·30	Müller[4]
„ C_8-C_{18}	0·99	0·98	1·00	Trillat[5]
Ungeradzahlige C_3; C_7; C_9	1·35	1·21	1·62	Gibbs[3]
„ C_{11}; C_{15}; C_{17}	1·12	0·75	1·30	Müller und Shearer[6]
„ C_9; C_{15}; C_{17}; C_{23}	1·15	1·10	1·32	Trillat[7]
***Na*-Seifen.**				
C_{12}; C_{14}; C_{16}	1·25	1·25	1·25	Piper und Grindley[8]
***Pb*-Seifen.**				
Geradzahlige C_4-C_{18}	1·32	1·25	1·43	Trillat[9]
Ester der einbasischen Säuren				
Palmitate C_1; C_2; C_8	1·20	1·20	1·20	Shearer[10]
Zweibasische Säuren				
Geradzahlige C_4-C_{10}	1·15	1·05	1·25	Trillat[5]
Ungeradzahlige C_7; C_9	1·00			„
Ketone				
Di-*n*-Alkyl-: C_6; C_{11}; C_{13}; C_{15}; C_{17}	1·30	1·03	1·53	Saville u. Shearer[11]
Methyl-*n*-Alkyl-: C_{13}; C_{15}; C_{16}; C_{17}	1·31	1·20	1·45	„

[1] Einige Daten betreffend z. B. die höheren Homologen der Säuren, deren normale Struktur zweifelhaft erscheint, sind in der Tabelle 1 nicht angegeben.
[2] Journ. Chem. Soc. **127**, 599 (1925).
[3] Journ. Chem. Soc. **125**, 2622 (1924).
[4] Loc. cit.
[5] Compt. rend. **180**, 1329 (1925).
[6] Loc. cit.
[7] Ann. de Physique [10] **6**, 61 (1926).
[8] Proc. Phys. Soc. **35**, 269 (1923).
[9] Compt. rend. **180**, 1838 (1925).
[10] Journ. Chem. Soc. **123**, 3152 (1923).
[11] Journ. Chem. Soc. **127**, 591 (1925).

und Shearer aus, müsste man die Existenz einiger Kohlenstoffketten annehmen, die bei entsprechenden chemischen Reaktionen der endständigen Gruppen ineinander verwandelt werden können. Andererseits ist jedoch eine direkte röntgenographische Messung der Moleküllänge in dünner Schicht und somit auch des Inkrements für die CH_2-Gruppe nur in dem Falle möglich, wenn die Molekel streng normal zu der Reflexionsfläche gelagert ist, was nach Angaben verschiedener Forscher[1]) wahrscheinlich nicht zutreffen dürfte. Zu dieser Annahme führt auch der Vergleich der Werte für die Moleküllängen, welche einerseits auf röntgenometrischem Wege und andererseits bei der Untersuchung von flüssigen Oberflächenhäuten erhalten wurden.

Tabelle 2. Moleküllängen.

Stoff	Anzahl der C-Atome	Bestimmungsmethode		Verfasser
		Oberflächenhäute[2]) Å	Röntgenographisch Å	
Myristinsäure	14	21·1	16·1	Müller[3])
Pentadezylsäure	15	22·4	18·1	Müller und Shearer[4])
Stearinsäure	18	26·2	19·4	Müller[3])
Behensäure	22	31·4	23·9	Müller[3])
Äthyl-palmitat	18	26·2	23·2	Shearer[5])

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, sind die auf röntgenographischem Wege erhaltenen Werte in allen Fällen kleiner. Ferner war der Wert für die Moleküllänge der Oleinsäure, der sich aus Untersuchungen an Seifenblasen (Perrin[6]) — 26 Å; Wells[7]) — 21 Å) ergab, grösser als der röntgenographisch in dünner Schicht gefundene (Shearer[8]) — 18 Å). Bei röntgenographischen Messungen am einzelnen Kristalle erhielt man jedoch Grössen, die nahe mit denjenigen übereinstimmten, die sich aus flüssigen Oberflächenschichten ergaben. So resultierte z. B. aus der von Müller[9]) durchgeführten Untersuchung von einzelnen Kristallen der

[1]) Bragg, Nature **115**, 266 (1925); Wyckoff, Hunt und Mervin, Science, **61**, 613 (1925).
[2]) Adam, Proc. Roy. Soc. [A] **101**, 452 (1922).
[3]) Loc. cit.
[4]) Loc. cit.
[5]) Loc. cit.
[6]) Ann. de Physique [9] **10**, 160 (1918).
[7]) Ann. de Physique [9] **16**, 108 (1921).
[8]) Siehe Bragg loc. cit.
[9]) Nature **116**, 45 (1925).

Stearinsäure eine Moleküllänge von 25·5 Å, was mit dem von Adam angegebenen Wert nahe zusammenfällt. Somit muss man wohl annehmen, wie es Trillat[1]) zur Deutung des Unterschiedes zwischen geradzahligen und ungeradzahligen Säuren getan hat, dass in dünner Schicht die Moleküle verschiedener homologen Reihen nicht normal zu den Reflexionsflächen gelagert sind, sondern bestimmte Winkel mit ihnen bilden, d. h. dass die für die CH_2-Gruppe gefundenen Inkrementenwerte keine absoluten Werte darstellen, sondern nur proportional sind den letzteren, wobei der Proportionalitätsfaktor, der durch den Neigungswinkel bestimmt wird, für verschiedene Reihen verschieden ist. Besonderes Interesse bieten die Untersuchungen von Piper und seinen Mitarbeitern[2]), welche in dünner Schicht bei den höheren geradzahligen Fettsäuren zwei verschiedene Moleküllängen mit einem mittleren Inkrement pro CH_2-Gruppe von 1 Å („*C*-Serie“) und 1·21 Å („*B*-Serie“) und für die Palmitin- und Stearinsäure ausserdem noch das Inkrement 1·4 Å („*A*-Serie“) feststellten.

Bei raschem Abkühlen des geschmolzenen Stoffes (oder bei ungenügender Reinigung desselben) wurde immer die den Versuchsergebnissen von Müller und anderen Autoren entsprechende *C*-Serie erhalten, dagegen bei langsamer Kristallisation immer die „*B*“- oder „*A*“-Serie.

Das Inkrement für die „*B*“-Serie entspricht dem Typus I der Kohlenstoffkette, während das Inkrement 1·4 Å, sowie die für mehrere Reihen gefundenen Inkremente 1·25 bis 1·35 Å (siehe Tabelle 1) grösser sind als dies sogar die streng normale Anordnung der längsten nach Müller und Shearer möglichen Kohlenstoffkette (Typus I) erfordert. Um diese letzteren Inkremente zu deuten[3]), muss man entweder einen grösseren effektiven Durchmesser des Kohlenstoffatoms als im Diamanten annehmen, oder einen grösseren Winkel zwischen den gerichteten Valenzen, als das tetraedrische Modell verlangt (109° 28′)[4]). Sowohl das eine, als

[1]) Ann. de Physique [10] **6**, 67 (1926).

[2]) Piper, Malkin und Austin, Journ. Chem. Soc. **1926**, 2310.

[3]) Piper und seine Mitarbeiter kommen zu dem Schlusse, dass es bei den höheren geradzahligen Fettsäuren zwei und bei Palmatin- und Stearinsäure sogar drei verschiedenene Typen von Kohlenstoffketten gibt (loc. cit. S. 2314).

[4]) Von diesen beiden Möglichkeiten ist die zweite viel wahrscheinlicher, da bei einem effektiven Durchmesser des Kohlenstoffatoms grösser als derjenige im Falle des Diamanten, man bei Reihen mit geringen Inkrementwerten für die CH_2-Gruppe einen sehr grossen Neigungswinkel zu den Normalen annehmen müsste, was wahrscheinlich nicht zutrifft. Ausserdem müsste man, um die bei Untersuchung der flüssigen Oberflächenhäute erhaltenen Moleküllängen zu erklären, einen kleineren Winkel zwischen den gerichteten Valenzen d. h. zugleich die Möglichkeit eines von dem tetraedrischen verschiedenen Winkels annehmen.

das andere widerspricht den Grundvoraussetzungen von Müller und Shearer; somit fällt auch die Hypothese von der Existenz einiger prinzipiell verschiedener Typen von Kohlenstoffketten. Die Annahme einiger zickzackförmigen Lagerung wird jedoch durch alles oben dargelegte keinesfalls widerlegt, sondern sogar bestätigt — in allen Fällen erwies sich nämlich das Inkrement für die CH_2-Gruppe geringer als der effektive Durchmesser des C-Atoms im Diamanten. Zusammenfassend können wir den gegenwärtigen Stand der Frage durch die folgenden Ergebnisse charakterisieren:

a) Eine normale Kohlenwasserstoffkette ist zickzackförmig.

b) Der Winkel zwischen den Linien, welche die Zentren zweier Nachbaratome verbinden, braucht nicht unbedingt dem Winkel zwischen zwei Normalen im Tetraeder gleich sein. Die Grösse dieses Winkels hängt offenbar von der Natur der beiden endständigen Gruppen ab, welche zugleich den chemischen Charakter der gegebenen Verbindung bestimmen[2].

Bei Annahme des einfachen Zickzackmodells von Langmuir gelangen wir, wie dies in etwas anderer Form auch Pauli zeigte, notwendigerweise zum Schlusse, dass die gegenseitige Lage der endständigen Gruppen bei Gliedern einer homologen Reihe mit einer geraden und ungeraden Anzahl von CH_2-Zwischengruppen verschieden sein muss. Bei beliebigem ungeradem n (Zahl der CH_2-Zwischengruppen) werden die Endgruppen auf derselben Seite des Zickzacks und bei beliebigem geradem n auf verschiedenen Seiten sich befinden. Wir können analog mit der cis—trans-Isomerie bei ungeradzahligem n von cis- und bei geradzahligem n von trans-Formen sprechen.

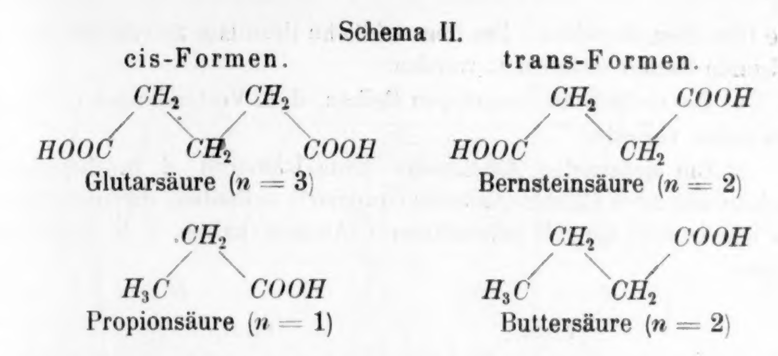
Schema II enthält einige erläuternde Beispiele.

Es entsteht nun die Frage, ob eine solche Einteilung der Glieder einer und derselben homologen Reihe in cis- und trans-Formen begründet ist. Es gibt jedoch ausser den Überlegungen, die an das Zick-

---

[2]) Es ist möglich, dass die Änderung dieser Grösse auch von den Entfernungen zwischen beiden Gruppen, d. h. der Länge der C-Kette, abhängig ist. Jedenfalls zeigt die von Trillat (Ann. de Physique [10] 6, 76 [1926]) von C_2 bis C_{32} untersuchte Reihe der Bleiseifen (einige Glieder fehlen) die Tendenz des Inkrementes $\frac{\Delta d}{\Delta n}$ bei Zunahme der Zahl der C-Atome in den entsprechenden Säuren zu wachsen. Sollte sich diese Erscheinung auch in anderen Fällen bestätigen, so hätte man somit eine Übereinstimmung mit dem in homologen Reihen bei höheren Gliedern beobachteten Abklingen der Oszillation der physikalischen Konstanten.

Schema II.



zackmodell der C-Kette gebunden sind, auch experimentelle Gründe, welche für diese Vorstellung sprechen. Bekanntlich haben Bruni und Giorni[1]) gezeigt, dass nur Stoffe von ähnlicher Struktur feste Lösungen miteinander zu bilden vermögen. Nach ihren Versuchen gibt Bernsteinsäure feste Lösungen mit der Fumarsäure (aber nicht mit der Maleinsäure), die Buttersäure dagegen mit der trans-Krotonsäure, was auf eine trans-Konfiguration von Bernsteinsäure und Buttersäure hinweist. Price und Brazier[2]), welche die Doppelverbindungen von trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltichorid mit zweibasischen organischen Säuren untersuchten, haben festgestellt, dass Verbindungen dieser Art von Maleinsäure, Malonsäure ($n = 1$) und Glatarsäure ($n = 3$) gebildet werden, während Fumarsäure, Bernsteinsäure ($n = 2$) und Adipinsäure ($n = 4$) dazu nicht fähig sind. Schon die genannten Autoren haben auf Grund dieser Resultate eine verschiedene Lagerung der Hydroxyle der endständigen Gruppen für geradzahlige — und ungeradzahlige Glieder angenommen. Somit existieren ernste Gründe für die Annahme von cis- und trans-Formen in homologen Reihen der gesättigten normalen Verbindungen.

Von diesem Standpunkt aus erschien es interessant, einen Vergleich der verschiedenen physikalischen Konstanten bei geradzahligen und ungeradzahligen Gliedern homologer Reihen mit den Konstanten bei Äthylen-cis—trans-Isomeren zu unternehmen. Ein solcher Vergleich könnte einerseits die Annahme von cis—trans-Formen bei gesättigten Verbindungen wesentlich fördern, andererseits könnte der Gang der Eigentümlichkeiten verschiedener Eigenschaften Aufschluss geben über

---

[1]) R. A. L. [5] **8**, I, 461 (1899); **13**, I, 629 (1904); Bruni, Gazz. [2] **34**, 495 (1905); siehe v. Auwers und Wissebach, Ber. **56**, 717 (1923); Michael, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 704 (1918).

[2]) Journ. Chem. Soc. **107—108**, 1713 (1915).

die Ursachen derselben. Um übersichtliche Resultate zu erhalten, sollen folgende Serien untersucht werden:

a) Die einfachsten homologen Reihen, d. h. Verbindungen mit einer normalen C-Kette.

b) Die einfachsten Äthylen-cis—trans-Isomeren, d. h. diejenigen, welche nur zwei charakteristische Gruppen[1]) enthalten, die unmittelbar an den beiden doppelt gebundenen C-Atomen haften, d. h. nach dem Typus

$$\begin{array}{ccc} R & & R_1 \\ & \rangle C{=}C\langle & \\ H & \text{cis} & H \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} R & & H \\ & \rangle C{=}C\langle & \\ H & \text{trans} & R_1 \end{array}$$

gebaut sind.

c) Homologe Reihen und Äthylenisomere mit möglichst gleichen charakteristischen Gruppen, d. h. Stoffe mit demselben chemischen Charakter.

Leider, wegen mangelhafter Kenntnis der physikalischen Konstanten bei den mittleren und höheren Gliedern der homologen Reihen, sowie wegen der geringen Anzahl der untersuchten einfachsten Äthylenisomeren, bietet die Wahl des passenden Versuchsmaterials grosse Schwierigkeiten, welche manchmal nicht gestatten, die zuletzt erwähnte Bedingung streng zu erfüllen.

Aber sogar in den Fällen, wo der Vergleich von chemisch analogen Verbindungen unmöglich ist, gibt schon allein die Tatsache der Oszillation der physikalischen Konstanten der Homologen im Zusammenhang mit den beobachteten Unterschieden in den Werten der betreffenden Konstanten für cis- und trans-Formen der Äthylenisomeren bestimmte Hinweise in der uns interessierenden Frage[2]).

Zu den Konstanten, über die in der Literatur die vollständigsten Angaben vorhanden sind, gehören in erster Reihe die Schmelztemperaturen.

---

[1]) Unter charakteristischen (endständigen) Gruppen werden hier sowie im weiteren solche Gruppen verstanden, die den chemischen Charakter der Verbindung bestimmen, z. B. CH_3, OH, $COOH$ usw.

[2]) Soweit besondere Literaturangaben fehlen ist das unten angeführte Zahlenmaterial folgenden Quellen entnommen: Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., 1923; Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl.; Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. II, 2. Aufl., 1913; Das reiche von Biach [Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 61 (1905)] gesammelte Material über Oszillationen in homologen Reihen ist stark veraltert und kann daher nicht ausgenutzt werden.

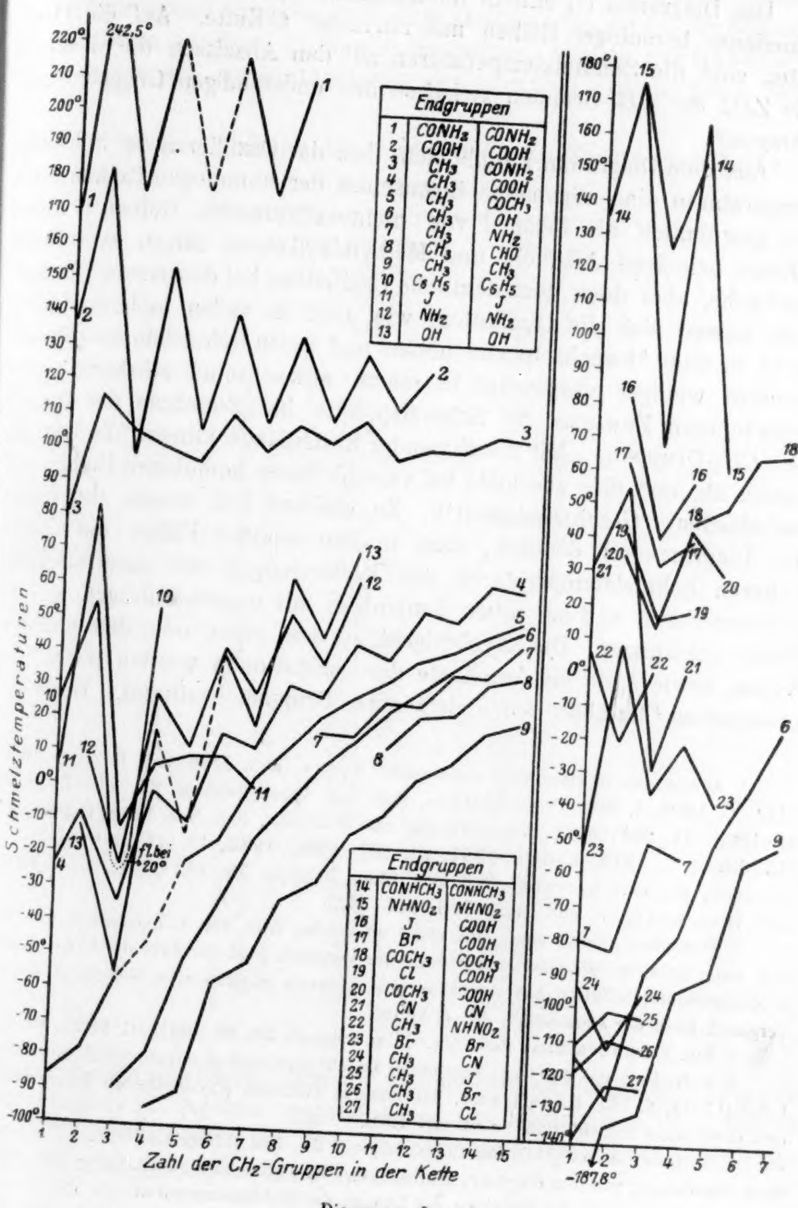

Schmelztemperaturen
Zahl der CH_2-Gruppen in der Kette
242,5°
fl. bei -20°
-187,8°
Endgruppen
1 CONH2 CONH2
2 COOH COOH
3 CH3 CONH2
4 CH3 COOH
5 CH3 COCH3
6 CH3 OH
7 CH3 NH2
8 CH3 CHO
9 CH3 CH3
10 C6H5 C6H5
11 J J
12 NH2 NH2
13 OH OH
Endgruppen
14 CONHCH3 CONHCH3
15 NHNO2 NHNO2
16 J COOH
17 Br COOH
18 COCH3 COCH3
19 CL COOH
20 COCH3 COOH
21 CN CN
22 CH3 NHNO2
23 Br Br
24 CH3 CN
25 CH3 J
26 CH3 Br
27 CH3 CL

Diagramm I.

Das Diagramm I[1]) enthält die Schmelztemperatur der Glieder verschiedener homologer Reihen mit normaler *C*-Kette. Auf die Ordinaten sind die Schmelztemperaturen auf den Abszissen die *n*-Werte (die Zahl der CH_2-Gruppen zwischen den endständigen Gruppen) aufgetragen[2]).

Aus dem Diagramm I ergibt sich, dass das Oszillieren der Schmelztemperaturen eine allgemeine Eigenschaft der homologen Reihen ist[3]). Die gewöhnlich als Beispiel von nichtoszillierenden Reihen[4]) angeführten primären Alkohole und Methylalkylketone zeigen zwar eine schwache, aber doch ganz deutliche Oszillation bei den ersten Gliedern (hier äussert sich die Oszillation, wie auch in vielen anderen Fällen nicht in dem Abwechseln von hohen und tiefen Schmelztemperaturen, sondern weniger ausgeprägt in einem abwechselnd stärkeren oder schwächeren Zuwachs der Schmelzpunkte bei Zunahme der Anzahl der CH_2-Gruppen). Mit zunehmender Kettenlänge klingen die Oszillationen ab, und dies geschieht bei verschiedenen homologen Reihen mit verschiedener Geschwindigkeit[5]). Zu gleicher Zeit zeigen die Daten des Diagramms I deutlich, dass in den meisten Fällen die relativ höheren Schmelztemperaturen den Verbindungen mit geradzahligem *n* (trans-Form) und nur selten denjenigen mit ungeradzahligem *n* (cis-Form) zukommen. Die Zugehörigkeit zu dem einen oder dem anderen Typus, sowie auch die Amplitude der Oszillationen werden durch den chemischen Charakter der endständigen Gruppen bestimmt. Beim Be-

---

[1]) Ausser den Hauptquellen siehe auch: Henry, Bull. Acad. roy. Belgique **1904**, 1142; C. **1905**, I, 922; Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belgique **27**, 334 (1913); **30** 62 (1921); **31**, 389 (1923); Timmermans und Mattaar, Bull. Soc. Chim. Belgique **30**, 213 (1921); C. **1914**, I, 618; **1921**, III, 287, 1266; **1923**, III, 1137; Saville und Shearer, loc. cit.; Lievens, Bull. Soc. Chim. Belgique **33**, 122 (1924), C. **1924**, II, 1328; Fairweather, Phil. Mag. [7] **1**, 944 (1926).

[2]) Wie oben gezeigt entspricht einer ungeraden Zahl von CH_2-Gruppen eine cis- bzw. einer geraden Zahl eine trans-Form. Der Vergleich nach der Zahl der CH_2-Gruppen in Kohlenwasserstoffkette hat zweifellos eine grössere physikalische Bedeutung als der Vergleich nach der Gesamtzahl der *C*-Atome.

[3]) Vgl. Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belgique **30**, 89 (1921); C. **1921**, III, 513.

[4]) Siehe Smiles-Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Leipzig **1914**, S. 183; Kauffmann, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Stuttgart 1920, S. 137.

[5]) Timmermans [Bull. Soc. Chim. Belgique **28**, 392 (1919); C. **1924**, I, 1327] und dann unabhängig von ihm Garner, Madden und Rushbrooke (Journ. Chem. Soc. **1926**, 2498) zeigen, dass mit der Zunahme der Längen der Kohlenwasserstoffkette die Schmelztemperaturen bei allen homologen Reihen einer gemeinsamen Grenze (117 bis 120°) zustreben.

trachten der Daten von Diagramm I kann man die verschiedenen charakteristischen Gruppen nach dem Einfluss, den sie auf die Schmelztemperaturen ausüben, in eine Reihe ordnen, ähnlich wie Hantzsch[1]) es in bezug auf die Beständigkeit der isomeren Oxyme getan hatte.

Tabelle 3. Einfluss der endständigen Gruppen auf die Schmelztemperatur.

Höhere Schmelzpunkte zeigen trans-Formen ↑	$NHNO_2$	$NHNO_2$
	$COOH$	$COOH$
	$CONH_2$	$CONH_2$
	C_6H_5	C_6H_5
	OH	OH
	J	J
	CN	CN
	NH_2	NH_2
	$CONHCH_3$	$CONHCH_3$
	Br	Br
	CH_3	$COOH$
	CH_3	$CONH_2$
	CH_3CO	$COOH$
	CH_3	CHO
	CH_3	CH_3
	$COOH$	J
	$COOH$	Br
	$COOH$	Cl
	CH_3CO	CH_3CO
	CH_3	Cl
	CH_3	Br
	CH_3	J
	$\frac{\Delta F}{\Delta n} = \text{const.}$	
Höhere Schmelzpunkte zeigen cis-Formen ↓	CH_3	$COCH_3$
	CH_3	OH
	CH_3	NH_2
	CH_3	CN
	CH_3	$NHNO_2$

Es ist selbstverständlich, dass die Reihenfolge der einzelnen Gruppen nur annähernd gegeben werden kann, im allgemeinen wird jedoch diese Reihe zweifellos die Art des Einflusses verschiedener Gruppen auf die Schmelztemperaturen ausdrücken.

---

[1]) Ber. **25**, 2168 (1892).

An den Enden der Reihe stehen diejenigen Gruppen, welche die Schmelztemperatur am schärfsten beeinflussen. Die schwächste Oszillation zeigen die Methylalkylketone[1]).

Was die Äthylenisomeren anbetrifft, so besitzen hier in der Regel die trans-Formen eine höhere Schmelztemperatur[2]). Die wenigen Ausnahmen gehören zu den Fällen, wo an die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome drei oder vier verschiedene Radikale angelagert sind; solche Typen können aber nicht zu den für den Vergleich gewählten einfachsten cis—trans-Isomeren gezählt werden. Die Schmelztemperaturen dieser letzteren sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Schmelztemperaturen der einfachsten Äthylenisomeren.

R	R_1	Schmelztemperatur in Grad		Δ in Grad
		cis	trans	
$COOH$	$COOH$	130	286	156
C_6H_5[3])	C_6H_5	<0	124	>124
J[4])	J	$-13{\cdot}8$	$+72$	85·8
$CONHCH_3$	$COOH$	149	208	59
CH_3	$COOH$	15·5	71	55·5
Cl[5])	Cl	$-80{\cdot}5$	$-50{\cdot}0$	30·5

Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich, bleibt die Reihenfolge der Gruppen dieselbe wie in der Tabelle 3, d. h. diese Gruppen üben qualitativ den gleichen Einfluss auf die Schmelztemperatur der einfachsten cis- und trans-Formen gesättigter bzw. ungesättigter Verbindungen aus.

Von dieser Analogie ausgehend, können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass bei Kombination von Gruppen, welche

[1]) Als orientierender Parameter diente für den Vergleich die Differenz der Schmelztemperaturen eines Gliedes der Reihe mit gegebenem (z. B. geradzahligen) n und des arithmetischen Mittels dieser bei zwei aufeinander folgenden (ungeradzahligen) Gliedern. Beim Vergleich dieser Differenzen für Glieder verschiedener Reihen mit möglichst gleichen n-Werten und möglichst grossen Intervallen der homologen Reihen wurde die angeführte Tabelle 3 erhalten.

[2]) Michael, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1678 (1918); v. Auwers und Wissebach, Ber. **56**, 724 (1923).

[3]) Pfeiffer, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 61 (1904).

[4]) Errera und Lepingle, Bull. Soc. Chim. Belgique **11**, 150 (1925); C. **1925**, II, 897.

[5]) Timmermanns Daten (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**, 334 (1913); C. **1914**, I, 618) für die Dichloräthylene müssen umgestellt werden. Siehe Walden und Werner, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 468 (1924) und Errera und Lepingle, loc. cit.

in homologen Reihen eine höhere Schmelztemperatur für die cis-Formen begünstigen, auch den cis-Formen der Äthylenisomeren eine höhere Schmelztemperatur erteilen sollen (z. B. das Nitril der cis-Crotonsäure höher schmelzbar als das Nitril der trans-Krotonsäure). Leider erlaubt der Mangel an experimentellem Material nicht die oben ausgesprochene Vermutung experimentell zu prüfen, sowie zu untersuchen, in welchem Masse die Doppelbindung die einzelnen Gruppenumstellungen in der Reihe der Tabelle 3 beeinflusst, obwohl das Erhalten des allgemeinen Charakters der Reihe ausser Zweifel steht. Im allgemeinen lässt sich beim Untersuchen der Schmelztemperaturen eine deutlich ausgeprägte Analogie zwischen den gesättigten und ungesättigten cis—trans-Formen beobachten.

Ungünstiger liegen die Verhältnisse bei einer anderen wichtigen physikalischen Konstante, nämlich der Siedetemperatur. Denn hier gibt es einerseits sogar für die einfachsten Äthylenisomeren keine Gesetzmässigkeiten allgemeinen Charakters, andererseits sind die einzelnen Differenzen für die cis- und trans-Formen viel geringer als bei den Schmelztemperaturen. Was die homologen Reihen der gesättigten Verbindungen anbetrifft, so sind die beobachteten Oszillationen im betreffenden Falle sehr schwach; bei den meisten Reihen kann sogar die Existenz solcher Gesetzmässigkeiten, vielleicht wegen Mangel an genauem und für den Vergleich sich eignenden Material, überhaupt nicht festgestellt werden.

Ein scharfer Unterschied zwischen den cis- und trans-Formen zeigt sich dagegen wiederum an der Löslichkeit. Bei Äthylenisomeren sind in der Regel die cis-Formen löslicher. Da zweifellos ein Zusammenhang zwischen den Löslichkeiten und den Schmelztemperaturen besteht, sind scharf ausgesprochene Löslichkeitsoszillationen für die homologen Reihen mit am stärksten oszillierenden Schmelztemperaturen, d. h. für die Reihe der Dinitramine, zu erwarten. In der Tat ist die Existenz solcher scharf ausgeprägter Oszillationen trotz des qualitativen Charakters der Literaturangaben (Beilstein) zweifellos:

Dinitramine	n	Löslichkeit in Wasser
$NO_2NH(CH_2)_nNHNO_2$	2	Sehr wenig löslich
	3	Sehr leicht löslich
	4	Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser
	5	Sehr leicht löslich

Die Ähnlichkeit zwischen den Äthylen, und den gesättigten cis-trans-Formen, äussert sich dabei nicht nur an den absoluten Löslichkeitswerten, sondern auch in den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit.

Tabelle 5. Löslichkeit.

Äthylenisomere[1]	Gramm Substanz auf 100 g Wasser		$\frac{L^{100}}{L^{25}}$
	25°	100°	
Maleinsäure	78·8	400	~5
Fumarsäure	0·70	9·8	14·0

Säuren $COOH(CH_2)_nCOOH$[2]

n		1	2	3	6	7
Gramm Substanz auf 100 cm³ wässeriger Lösung (Lamouroux)	0°	61	2·8	42·9	0·08	0·10
	50°	93	18	95·7	0·98	0·82
$\frac{L^{50}}{L^{0}}$		1·52	6·43	2·23	12·25	8·20
Gramm Substanz auf 100 g 95%iger $HCOOH$ (Aschan)		22·42	2·06	55·62	2·13	3·79

Wie aus der Tabelle 5 ersichtlich, ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit grösser bei den trans-Formen.

Die Zahlen der letzten Spalte zeigen die Anwendbarkeit der Regel von Carnelley und Thomson[3]) über die Unabhängigkeit der Löslichkeitsverhältnisse von der Natur des Lösungsmittels, welche für isomere Verbindungen gilt.

Weniger scharf als für die Löslichkeit, aber doch deutlich genug, ist bei cis- und trans-Formen der Unterschied in solchen Konstanten wie die Oberflächenspannung und die Dielektrizitätskonstante ausgesprochen. In beiden Fällen beschränken sich gewöhnlich die Literaturangaben auf einige wenige erste Glieder der homologen Reihen, so dass hier als Beispiel nur eine Reihe für jede der beiden Konstanten gegeben werden kann.

[1]) Weiss und Downs, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1003 (1923).
[2]) Nach Seidell „Solubilities of inorganic and organic compounds“, 2. ed., 1919.
[3]) Journ. Chem. Soc. **53**, 791 (1888).

Tabelle 6. Oberflächenspannung.

Stoff	n	$\alpha \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$	Δ
Diäthylmaleinat	—	31·77	
Diäthylfumarat	—	30·77	
Amine			
$CH_3(CH_2)_nNH_2$	1	21·4	
	2	22·3	+ 0·9
	3	23·8	+ 1·5
	4	24·1	+ 0·3
	5	26·9	+ 2·8
	6	26·1	— 0·8

Tabelle 7. Dielektrizitätskonstanten.

Stoff	n	DEE	Δ
Kohlenwasserstoffe[1]			
$CH_3(CH_2)_nCH_3$	4	1·876	
	5	1·973	+ 0·097
	6	1·962	— 0·011
	7	1·967	+ 0·005
	8	1·956	— 0·011

Sowohl für die Oberflächenspannung als für die Dielektrizitätskonstante zeigen die cis-Formen relativ grössere Zahlenwerte. Wie Errera und Lipingle[2] fanden, zeigt bei den Äthylen-cis—trans-Isomeren, die cis-Form stets einen grösseren Wert der Dielektrizitätskonstante. Es wäre äusserst interessant, den Gang der Dissoziationskonstanten für homologe Reihen der gesättigten Säuren festzulegen. Ein solcher Vergleich wird jedoch durch eine grosse Zahl widersprechender experimenteller Daten erschwert[3]. Es kommt noch dazu, dass wir hier nicht mit individuellen Eigenschaften der Stoffe, sondern mit Eigenschaften der gelösten Stoffe zu tun haben[4]. Das letzte gilt auch für die Ionenbeweglichkeit, welche zwar geringe, jedoch gesetzmässige Unterschiede zwischen cis- und trans-Formen aufweist.

[1] Richards und Shipley, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 2002 (1919).

[2] Loc. cit.

[3] Vgl. z. B. die Daten für die zweibasischen Säuren von Bethmann [Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 485 (1890)] und Smith (Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 198 (1898)].

[4] Nach Pauly (loc. cit.) wird bei einbasischen Säuren eine „doppelte Oszillation" beobachtet.

Bei den cis-Formen sind die Beweglichkeiten etwas grösser, wie dies aus der Tabelle 8 ersichtlich ist.

Tabelle 8. Ionenbeweglichkeiten.

Zweibasische Säuren[1])	n	a'	Δ_1	Δ_2	Einbasische Säuren[2])	n	a'	Δ_1	Δ_2
1/2 Maleinsäure		59·6			$CH_3(CH_2)_n COO'$	1	34·7		
1/2 Fumarsäure		58·9	0·7			2	31·0	— 3·7	— 1·8
1/2 $(CH_2)_n (COO)''_2$	1	62·2				3	29·1	— 1·9	— 0·4
	2	56·2	— 6·0	— 2·3		4	27·6	— 1·5	— 0·9
	3	52·5	— 3·7	— 0·8		5	27·0	— 0·6	+ 0·4
	4	49·6	— 2·9	— 1·3		6	26·0	— 1·0	— 1·0
	5	48·0	— 1·6	+ 0·4		7	26·0	± 0·0	
	6	46·0	— 2·0						

Ein ähnlicher Unterschied, wie bei Säuren, tritt auch bei den Aminen und Diaminen hervor, obwohl die vorhandenen Daten für diese Reihen sich nur auf vier Glieder beschränken[3]). Ebenso wie im Falle der Ionenbeweglichkeit findet man bei Äthylen-cis—trans-Isomeren, bzw. bei geradzahligen und ungeradzahligen Gliedern der homologen Reihen einen geringen jedoch gesetzmässigen Unterschied in den Werten des von Perkin untersuchten molekularen magnetischen Drehungsvermögens.

Tabelle 9[4]). Molekulare magnetische Drehung.

Stoff	n	M	Δ	Stoff	n	M	Δ
Diäthylmaleinat		9·625		Säuren			
Diäthylfumarat		10·112		$CH_3(CH_2)_n COOH$	1	3·462	
					2	4·472	1·010
Kohlenwasserstoffe					3	5·513	1·041
$CH_3(CH_2)_n CH_3$	3	5·638			4	6·530	1·017
	4	6·670	1·032		5	7·552	1·022
	5	7·669	0·999		6	8·565	1·013
	6	8·772	1·103		7	9·590	1·025

Dasselbe gilt auch für die Molekularvolumina bei der Schmelztemperatur:

---

[1]) Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 237 (1894).

[2]) Franke, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 480 (1895).

[3]) Kauffmann, loc. cit. S. 332.

[4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **45**, 575 bis 577 (1884); **53**, 601 (1888); Smiles-Herzog, loc. cit. S. 576 und 586.

Tabelle 10. Molekularvolumina bei der Schmelztemperatur.
Cis-Crotonsäure — 83·4, trans-Crotonsäure — 88·4,
Kohlenwasserstoffe $CH_3(CH_2)_nCH_3$[1]).

n	9	Δ	10	Δ	11	Δ	12	Δ	13
MV	201·7	18·5	220·2	17·4	237·6	18·2	255·8	17·9	273·7
n	13	Δ	14	Δ	15	Δ	16	Δ	17
MV	273·7	18·2	291·9	17·6	309·5	18·0	327·5	17·8	345·3

Wenn wir den Vergleich der Molekularvolumina unter anderen Bedingungen durchführen, so finden wir, dass im Gegensatz zum festen Zustand, wo die oszillierenden Schwankungen der Molekularvolumina sehr scharf ausgeprägt sind, sie im flüssigen Zustand gänzlich verschwinden, wenn die Temperaturen vom Schmelzpunkte entfernt sind.

Tabelle 11. Molekularvolumina.
Maleinsäure (fest) — 73·0, Fumarsäure (fest) — 71·4,
Säuren $CH_3(CH_2)_nCOOH$[2]).

n	6	Δ	7	Δ	8	Δ	9	Δ	10
MV im festen Zustand bei 15°	140·2	19·9	160·1	7·7	167·8	18·7	186·5	8·7	195·2
MV im flüssigen Zustand bei 50°	162·61	16·82	179·43	16·77	196·20	16·75	212·95	16·89	229·84

Wegen Mangel an experimentellen Daten lassen wir einige weitere Eigenschaften (Molekularwärme, Viskosität, Verseifungskonstanten der Ester usw.), bei denen gewisse Andeutungen über die Existenz analoger Gesetzmässigkeiten vorhanden sind, ohne Betracht und gehen zur Untersuchung einer wichtigen Konstante, welche den relativen Wert der inneren Energie charakterisiert, nämlich der molekularen Verbrennungswärme über. Für die einfachsten bis jetzt erforschten Äthylen-cis—trans-Isomeren wird ein grösserer Wert der Verbrennungswärme bei der cis-Form beobachtet. Die erwähnte Gesetzmässigkeit

[1]) Kauffmann, loc. cit. S. 120.
[2]) Garner und Ryder, Journ. Chem. Soc. **127**, 722 (1925).

gilt auch für geradzahlige und ungeradzahlige Glieder der meisten homologen Reihen, speziell für die am besten untersuchte Reihe der zweibasischen Säuren:

Tabelle 12. Molekulare Verbrennungswärmen.

Säuren	n	Q kcal./Mol	Δ_1	Δ_2
Maleinsäure		326·4		
Fumarsäure		320·3	6·1	
$COOH(CH_2)_n COOH$[1] .	1	206·5		
	2	357·1	150·6	
	3	514·9	157·8	+ 7·2
	4	669·0	154·1	− 3·7
	5	827·7	158·7	+ 4·6
	6	983·4	155·7	− 3·0
	7	1141·7	158·3	+ 2·6
	8	1297·3	155·6	− 2·7
	9	1455·6	158·3	+ 2·6
	10	1610·7	155·1	− 3·2
	11	1768·6	157·9	+ 2·8

Die Verbrennungswärme eines festen Stoffes können wir uns als Summe der Wärmetönungen von drei Einzelprozessen denken:

A) Die Energie, welche nötig ist, um das Kristallgitter in einzelne Molekeln zu zerlegen.

B) Dissoziationsenergie einzelner Moleküle in Atome und

C) Verbrennungswärmen der einzelnen Atome.

Von diesen drei Grössen ist C für cis- und trans-Formen gleich, während A und B, welche stets ein negatives Zeichen haben, für beide Formen verschieden sind. Die Verbrennungswärmen zeigen, dass die Summen der absoluten Grössen [A] + [B] für trans-Isomere grösser sind. Bekanntlich können sich die cis-Formen der Äthylenverbindungen ohne äussere Energiezufuhr in die trans-Formen umlagern, während der umgekehrte Vorgang unter Energieverbrauch verläuft.

Daraus folgt, dass die cis-Formen einen grösseren Wert der inneren Energie besitzen; und daher für sie die Grösse [B] geringer sein soll. Die Grösse [A] für isomere Verbindungen kann qualitativ durch die Schmelztemperatur und quantitativ durch die Schmelzwärme charakterisiert werden. Es wurde oben gezeigt, dass die cis-Formen in der Regel bei niederen Temperaturen als die trans-Formen schmelzen. Was die Schmelzwärme anbetrifft, so gibt es für die Äthylenisomeren

[1] Verkade, Hartman und Coops, Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **33**, 766 (1924); C. 1925, I, 1281.

leider keine Daten, während von den gesättigten Verbindungen nur die einbasischen Säuren untersucht sind.

Aus der Tabelle 13 ergibt sich, dass die cis-Formen sehr deutlich eine geringere Schmelzwärme (Kristallisationswärme) zeigen.

Tabelle 13[1]. Molekulare Schmelzwärmen.

Säuren	n	Qk cal./Mol	Δ
$CH_3(CH_2)_n COOH$ . .	4	3·60	
	5	3·58	— 0·02
	6	5·11	+ 1·53
	7	4·85	— 0·26
	8	6·69	+ 1·84
	9	5·99	— 0·70
	10	8·75	+ 2·76
	11	8·02	— 0·73
	12	10·74	+ 2·72
	13	10·30	— 0·44
	14	12·98	+ 2·68

Somit ändern sich die Grössen A und B in demselben Sinne — die Vermehrung der inneren Energie in den Molekülen wirkt eben nicht nur auf ihre Beständigkeit, sondern auch auf die Festigkeit des betreffenden Kristallgitters[2].

Der Unterschied an innerer Energie für zwei Isomere kann nur auf intramolekulare Spannungen (innere Kraftfelder) zurückgeführt werden, welche durch verschiedene räumliche Lagerung derjenigen Gruppen bedingt werden, aus denen das Molekül aufgebaut ist; denn die übrigen Bedingungen sind bei Isomeren dieselben[3]. Zusammenfassend lässt sich folgendes behaupten: Von zwei analog zusammengesetzten Verbindungen soll das Isomere mit grösserer potentieller Energie (stärkere intramolekulare Spannungen) ein schwächeres äusseres Kraftfeld aufweisen, speziell soll dies

[1] Garner, Madden und Rushbrooke, loc. cit.

[2] Auf den entgegengesetzten Gang von Verbrennungswärmen und Schmelztemperaturen für isomere Verbindungen haben Roth und Stoermer [Ber. **46**, 216, (1913)] hingewiesen. Doch hielten die genannten Autoren eine thermodynamische Deutung für nicht zulässig.

[3] Da die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte schliesslich elektrischer Natur sind, muss das Auftreten intramolekularer Spannungen sich in einer bestimmten elektrischen Assymetrie der Moleküle äussern, d. h. mit ihrem Dipolcharakter zusammenhängen. Von diesem Standpunkte aus bieten grosses Interesse Erreras Ergebnisse (Journ. de Physique et le Radium [6] **6**, 390 [1925]), welche darauf hinweisen, dass von Äthylenisomeren nur die cis-Formen permanente Dipole besitzen.

eine geringere Festigkeit des Kristallgitters, d. h. auch eine niedrigere Schmelztemperatur und eine kleinere Schmelzwärme bedingen.

Zur Deutung der Unterschiede in den Werten der physikalischen Konstanten bei den geradzahligen und ungeradzahligen Gliedern bietet ausserordentliches Interesse die Entdeckung von zwei Formen (α und β) bei einigen einbasischen Säuren mit ungerader C-Atomzahl (cis-Form nach dem Kettenbau), die wir Garner und seinen Mitarbeitern verdanken[1]).

Diese gewöhnlich in der α-Form kristallisierenden Säuren (C_9, C_{11}, C_{13}, C_{15}) können manchmal (die Bedingungen sind noch nicht klargestellt; offenbar spielen Feuchtigkeitsspuren eine Rolle) auch in der β-Form kristallisieren und in diesem Falle entsprechen sowohl die Molekularvolumina als die Kristallisationswärmen denjenigen für die Säuren mit gerader C-Atomzahl. An den Säuren mit gerader Zahl von CH_2-Gruppen (trans-Form nach dem Kettenbau) wurde diese Erscheinung nie beobachtet[2]). Nach den obigen Ausführungen wäre zu erwarten, dass bei denjenigen endständigen Gruppen, welche eine höhere Schmelztemperatur der trans-Formen bedingen (siehe Tabelle 3), eine geringere potentielle Energie den trans-Formen zukommen soll, mit anderen Worten kann vermutet werden, dass die endständigen Gruppen einander abstossen[3]) und infolgedessen die cis-Konfiguration weniger beständig sein muss als die trans-Konfiguration. Bei einer solchen Deutung ist jede Säure mit geradzahligem n (was einer geraden Zahl von C-Atomen entspricht), schon wegen der Kettenstruktur als trans-Form zu betrachten, d. h. als diejenige mit geringerer potentieller Energie. Andererseits ist eine Säure mit ungeradzahligem n eben nach ihrer Kettenstruktur eine cis-Form, d. h. diejenige mit grösserer potentieller Energie (infolge gegenseitiger Abstossung der endständigen Gruppen). Der Übergang in die trans-Form könnte

---

[1]) Garner und Randall, Journ. Chem. Soc. **125**, 881 (1924); Garner und Ryder, loc. cit.; Garner, Madden und Rushbrooke, loc. cit.

[2]) Von den Zustandsdiagrammen für die Ameisensäure und Essigsäure ausgehend, sprach Tammann eine Vermutung aus [Nachr. d. K. Ges. Wiss. Göttingen **1916**, 172; C **1917**, I, 1070; Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **109**, 221 (1919); **115**, 288 (1921)], dass Säuren mit gerader Zahl von C-Atomen im allgemeinen in zwei Formen zu kristallisieren vermögen, die ungeradzahligen dagegen nur in einer Form, und dass die Oszillationen der Schmelztemperaturen damit zuhammenhängen. Garner zeigte aber, dass die höheren Glieder sich gerade umgekehrt verhalten — indem zwei Formen bei Säuren mit ungerader Zahl von C-Atomen auftreten.

[3]) Es ist bemerkenswert, dass dies immer dann zutrifft, wenn die beiden endständigen Gruppen gleich sind.

durch allmähliche Umdrehung der C-Atome gegeneinander um die Längenachse der Moleküle bewirkt werden[1]. Die Struktur, die als Resultat der Umdrehung entstehen könnte, und welche wir als pseudo-trans-Form bezeichnen möchten, wird in bezug auf die gegenseitige Lagerung der endständigen Gruppen den Säuren mit geradzahligem n vollständig analog sein. Wenn wir uns zu den Verbindungen mit denjenigen Gruppen (unterer Teil der Tabelle 3) wenden, welche relativ höhere Schmelztemperaturen für die cis-Form bedingen, müssen wir diesen Gruppen eine gegenseitige Anziehung zuschreiben, was eine grössere potentielle Energie für die trans-Formen ergibt (für Glieder mit geradzahligem n). Diesmal liegen also die Verhältnisse gerade umgekehrt, wie bei den Säuren. Leider stehen bei den hierhergehörigen Verbindungen zuverlässige Werte für Verbrennungswärmen und Schmelzwärmen nur bei den ersten Gliedern der Alkoholreihen zur Verfügung.

Tabelle 14. Alkohole $CH_3(CH_2)_nOH$.

n	1	Δ	2	Δ	3
Verbrennungswärmen[2] k cal./Mol	327·04	158·76	485·80	152·47	638·33
Schmelzwärmen[3] k cal./Mol . . .	1·19	0·05	1·24	0·97	2·21

Wie aus der Tabelle 14 ersichtlich, macht sich eine Gesetzmässigkeit gerade in dem ebenerwähnten Sinne bemerkbar; relativ grössere Verbrennungswärmen und relativ geringere Schmelzwärmen kommen den trans-Formen zu. Aus Analogie wären in diesem Falle α- und β-Formen nicht mehr bei ungeradzahligem n (wie bei den Säuren), sondern bei geradzahligem n zu erwarten, wobei bei der Umdrehung pseudo-cis-Formen sich bilden werden. Über die Möglichkeit einer gleichzeitigen Existenz beider Formen liegen Angaben bei Äthylen-

[1]) Von diesem Standpunkte aus erscheint die Entdeckung von α- und β-Formen für Moleküle mit relativ langer Kohlenwasserstoffkette nicht zufällig, da der Widerstand der Kette ähnlich wie der Widerstand eines einzelnen Atoms gegen die Drehung proportional dem Drehungswinkel für jedes einzelne Atom wachsen muss, indem der Winkel natürlich desto geringer ist, je länger die Kette. Dabei brauchen die Drehungswinkel der C-Atome in der ganzen Kette nicht gleich zu sein, im Gegenteil, diese Winkel werden im allgemeinen von der Lage des gegebenen C-Atoms in bezug auf die endständigen Gruppen und von dem Charakter der letzteren abhängen müssen.

[2]) Richards und Davies, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1614 (1920).

[3]) Parks, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 338 (1925); Parks und Huffmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2788 (1926).

isomeren vor. Kailans Untersuchungen[1]) über Maleinsäure und Fumarsäure zeigten, dass beim Belichten mit ultravioletten Strahlen sowohl der einen wie der anderen Form im festen Zustand kein Effekt beobachtet wird, während in wässeriger Lösung sich sehr bald ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen (75 bis 79% Maleinsäure) einstellt, welches von der Konzentration der Lösung abhängt und von beiden Seiten erreicht werden kann. Derselbe Forscher[2]) zeigte später, dass in Lösung der Übergang von Maleinsäure in die Fumarsäure auch ohne äussere Beeinflussungen und im Dunkeln jedoch diesmal ausserordentlich langsam verläuft[3]). Wie besonders Michael[4]) betonte, muss der Unterschied in der Umdrehungsfähigkeit der *C*-Atome bei gesättigten und ungesättigten Verbindungen lediglich darauf zurückgeführt werden, dass die für die Umdrehung nötige Kraft bei gesättigten Verbindungen bedeutend geringer ist, als bei ungesättigten. Dementsprechend sollte das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen — im flüssigen Zustand oder in Lösung — bei gesättigten Verbindungen viel leichter und schneller erreicht werden, als bei ungesättigten. Die Lage eines solchen Gleichgewichtes ist davon abhängig, ob wir mit einer individuellen Flüssigkeit, oder mit einer Lösung zu tun haben [im letzteren Falle soll auch die Natur des Lösungsmittels[5]) und der Konzentration der Lösung] eine Rolle mitspielen, sowie auch von der Temperatur und der Art der endständigen Gruppen. Wie aus dem untersuchten Material erhellt, äussern sich die Oszillationen der physikalischen Konstanten in homologen Reihen besonders scharf für diejenigen Eigenschaften, welche mit dem festen Zustand des Stoffes verbunden sind, dagegen viel schwächer oder gar nicht beim flüssigen Zustand oder in Lösung. Im festen Zustand, in der Tat, haben wir es stets nur mit einer Form des betreffenden Stoffes zu tun. Im flüssigen Zustand dagegen, vom Schmelzpunkte aus, besteht wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen den isomeren Formen mit grösserer und geringerer innerer Energie, wobei die Lage dieses Gleichgewichtes von dem gegebenen Energieniveau der Flüssigkeit ab-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 355 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 616 (1919).

[3]) Somit dürfte das Gleichgewicht wahrscheinlich auch unter gewöhnlichen Bedingungen erreicht werden können.

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 704 (1918).

[5]) Die Natur des Lösungsmittels muss zweifellos einen starken Einfluss auf die Lage des Gleichgewichtes ausüben, ähnlich wie dies beim Gleichgewicht zwischen Keton- und Enolform des Acetessigesters der Fall ist.

hängt[1]). Bei relativ tiefen Temperaturen (z. B. nahe dem Schmelzpunkt) muss die Tendenz zum Übergang in die Form mit der geringeren Energie vorwiegen, und zwar bei Verbindungen mit gegenseitig sich abstossenden endständigen Gruppen in die trans-(pseudo-trans-) Formen, bei gegenseitig sich anziehenden Gruppen in die cis-(pseudo-cis-)Formen. Bei geradzahligen und ungeradzahligen Gliedern wird dieselbe Lage des Gleichgewichtes unter diesen Bedingungen infolge des Widerstandes der *C*-Kette gegen Umdrehung kaum zu erreichen sein.

Durch die Existenz eines Gleichgewichtes zwischen zwei Formen können die im flüssigen Zustand (oder in Lösung) bedeutend geringeren Oszillationen der Konstanten, als im festen Zustand, erklärt werden. Bei weiterer Temperaturzunahme muss dagegen die Tendenz zur Bildung der Formen mit grösserem Energievorrat überwiegen, d. h. zur Bildung von cis- und pseudo-cis-Formen, bei sich abstossenden, bzw. trans- und pseudo-trans-Formen bei sich anziehenden Gruppen. Andererseits wird der Widerstand der Kette gegen Umdrehung bei Temperaturzunahme zweifellos abnehmen. Somit treffen wir bei relativ hohen Temperaturen alle Bedingungen für das Auftreten von geradzahligen und ungeradzahligen Gliedern in Formen mit gleicher Lage der endständigen Gruppen. Das vollständige oder fast vollständige Abklingen der Oszillationen für Konstanten, welche bei relativ hohen Temperaturen[2]) gemessen werden (z. B. kritische Temperatur, Siedepunkt), kann durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes in derselben Richtung bei geradzahligen und ungeradzahligen Gliedern — was mit der Abnahme des Widerstandes der Kette gegen Umdrehung zusammenhängt —, erklärt werden. Ausser der Temperatur übt auf die Lage des Gleichgewichtes, sowie auf die Leichtigkeit, mit der es sich einstellt, auch die Natur der endständigen Gruppen einen grossen Einfluss aus. Ein vorzügliches Beispiel bieten die Untersuchungen von Stoermer[3]): Während eine Fumarsäurelösung beim Belichten mit ultravioletten Strahlen Maleinsäure gibt (bis zum Gleichgewicht), zeigt *Na*-Fumarat keine Spur von Umlagerung.

[1]) Vgl. Ingold-Usherwoods Untersuchungen über Gleichgewichte zwischen verschiedenen Formen der Blausäure und des Acethylens, Journ. Chem. Soc. **121**, 1604 (1922); **125**, 1528 (1924).

[2]) Durch weitere Entwicklung der Tammannschen Hypothese (a. a. O.) versuchte Beutler [Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **120**, 24 (1921)] das Abklingen der Oszillationen bei Temperaturzunahme durch eine Zerstörung des in der Flüssigkeit „vorexistierenden Kristallgitters“ zu erklären.

[3]) Ber. **44**, 661 (1911).

Mit anderen Worten — die gegenseitige Abstossung zweier $COONa$-Gruppen, erweist sich viel stärker, als bei zwei $COOH$-Gruppen, und die Energie, welche von den ultravioletten Strahlen zugeführt wird, reicht nicht mehr aus, um eine Umdrehung zu bewirken. Eine orientierende Vorstellung über den relativen gegenseitigen Widerstand gegen Umdrehung bei Kombinationen verschiedener endständiger Gruppen gibt wahrscheinlich die Reihe der Radikale in der Tabelle 3: Die extremen Glieder der betreffenden Reihe von Radikalen sollen stärkeren Widerstand gegen die Umdrehung ausüben, als die Glieder, welche mehr zu der Mitte der Reihe sich befinden. Durch die dargelegten Betrachtungen über den Einfluss der Radikale[1] auf die Umdrehung kann die Oszillation einer betreffenden Eigenschaft für eine bestimmte Reihe und ihr Ausbleiben für eine andere erklärt werden. Ein solcher Widerstand der Radikale gegen Umdrehung wird durch Anhäufung derselben ausserordentlich verstärkt. So existieren bei Verbindungen, welche nach dem Schema:

$$\begin{array}{ccc} R & & R \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & HC{-}CH & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ R_1 & & R_1 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} R & & R_1 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & HC{-}CH & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ R_1 & & R \end{array}$$

cis — trans

gebaut sind, entsprechende cis- und trans-Formen, die in ihren Eigenschaften sehr an Äthylen-cis—trans-Isomer erinnern, indem sie ebenso wie diese, besonders stark unterscheidende Schmelztemperaturen aufweisen (siehe Tabelle 15).

Im Gegensatz jedoch zu den Äthylenisomeren bilden sowohl die cis- als auch die trans-Formen einiger von den in der Tabelle 15 angegebenen Säuren Anhydride. Bei den trans-Formen verläuft die Anhydridbildung viel schwieriger als bei den cis-Formen, bei den ersteren muss, wie aus dem Raummodell ersichtlich ist, eine bedeutende intramolekulare Spannung stattfinden. In Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen muss man für die trans-Anhydride eine niedrigere Schmelztemperatur als für die cis-Anhydride erwarten, was auch in Wirklichkeit zutrifft (siehe Tabelle 16).

[1] Es ist möglich, dass die physikalische Deutung des verschiedenen gegenseitigen Einflusses der Radikale in einem verschiedenen Grade von „Elektronensättigung“ zu suchen ist. Vgl. Bragg, Nature **114**, 865 (1924); de Broglie und Trillat, Compt. rend. **180**, 1485 (1925).

Tabelle 15. **Schmelztemperaturen der cis- und trans-Formen der gesättigten Verbindungen.**

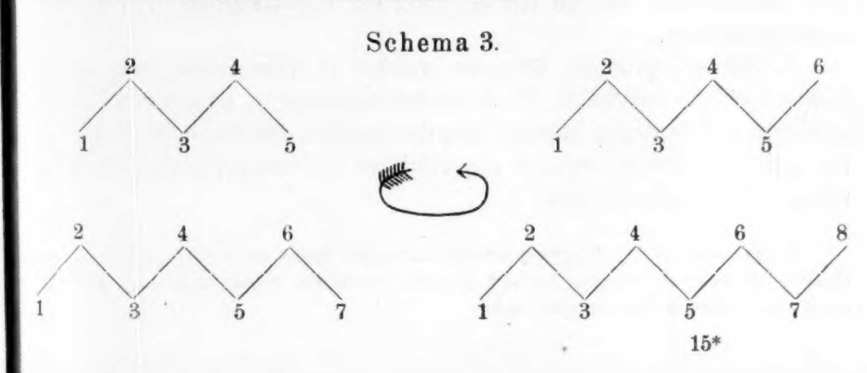
R	R_1	Schmelztemperatur in Grad		Δ in Grad
		cis	trans	
C_6H_5	Br	64	208	144
$COOH$	Br	167	256	89
C_6H_5	CN	160	240	80
$COOH$	CH_3	129	209	80
C_6H_5	Cl	63	143	80
$COOH$	Cl	175	215	40
C_6H_5	$COOH$	220	229	9

Tabelle 16.

R_1	CH_3			C_6H_5		
Schmelztemperatur	cis	Δ	trans	cis	Δ	trans
Der Säure	129	+80	209	220	+9	229
Des Anhydrid	87	−44	43	116	−4	112

Es wird nicht nur eine qualitative, sondern auch annähernd eine quantitative Abhängigkeit beobachtet: je grösser der Unterschied in den Schmelztemperaturen für die cis- und trans-Formen der Säuren ist, desto grösser — jedoch mit umgekehrtem Zeichen — ist auch die Differenz der Schmelztemperaturen bei den Anhydriden. Die Vorstellung über den Einfluss der intramolekularen Spannung auf die Schmelztemperatur kann auch zur Deutung der Oszillation der Schmelztemperaturen der Cycloparaffine angewendet werden. In der Tat werden bei Ringbildung die Bedingungen für geradzahlige und ungeradzahlige normale Kohlenwasserstoffe verschieden sein:

Schema 3.



Im Falle von Ringschluss bei geradzahligen Gliedern einer Reihe (trans-Form) (C_6, C_8) wird C_6 (bzw. C_8) in der Weise an C_1 gebunden, dass der gesetzmässige zickzackförmige Charakter der Kette erhalten bleibt. Bei ungerader Zahl von C-Atomen in der Kette (cis-Form) muss dagegen zur Erhaltung des zickzackförmigen Charakters gleichzeitig eine Umdrehung der C-Atome um die lange Achse stattfinden (Bildung einer pseudo-trans-Form)[1]. Es ist klar, dass im zweiten Falle solche Molekülspannungen hinzutreten sollen, die im ersten Falle nicht vorkommen; folglich sollen die Schmelztemperaturen der Cycloparaffine mit ungerader Anzahl von CH_2-Gruppen niedriger sein, als diejenigen mit gerader Anzahl der letzten, was auch in der Tat beobachtet wird:

Zahl der CH_2-Gruppen im Ring	Schmelztemperatur in Grad
5	− 94
6	+ 5·97
7	− 12·5
8	+ 14·3

Zusammenfassung.

1. Auf Grund des vorhandenen experimentellen Materials ist bekanntlich von einigen Autoren angenommen worden, dass eine normale Kohlenstoffkette die Form eines Zickzacks hat, dabei muss der Winkel, den die Verbindungslinien zwischen den Zentren benachbarter Atome einschliessen, wie es hier wahrscheinlich gemacht wird, nicht unbedingt dem Winkel zwischen den Normalen im Tetraeder gleich sein, was die Annahme einer komplizierten Zickzackstruktur, entgegen der Meinung einiger Verfasser, unnötig macht.

2. Es wurde eine Einteilung der Glieder homologer Reihen in cis- und trans-Formen nach der gegenseitigen Lage der endständigen Gruppen durchgeführt, welche mit der Zahl der CH_2-Gruppen in der Kette zusammenhängt.

3. Die endständigen Gruppen wurden in eine Reihe nach ihrem Einfluss auf die Oszillation der Schmelztemperatur in homologen Reihen geordnet und es wurde gezeigt, dass die Gruppen der Reihe die Schmelztemperaturen gesättigter und ungesättigter cis—trans-Formen in demselben Sinne beeinflussen.

[1] Eine solche Vorstellung widerspricht in keinem Masse der bekannten Spannungstheorie von Baeyer, sondern ergänzt dieselbe, indem die Betrachtung auch auf den dreidimensionalen Raum erweitert wird.

4. Ein ähnlicher Vergleich wurde auch für eine Reihe anderer physikalischer Eigenschaften durchgeführt, wobei sich wiederum ein Parallelismus zwischen den gesättigten und ungesättigten cis—trans-Formen erwies.

5. Es wurde gezeigt, dass bei isomeren Verbindungen das äussere Kraftfeld der Moleküle desto kleiner ist, je grösser die intramolekularen Spannungen sind.

6. Auf Grund der Annahme einer gegenseitigen Abstossung und Anziehung der endständigen Gruppen wurde der Begriff von pseudo-cis- und trans-Formen bei gesättigten Verbindungen eingeführt.

7. Die geringere Oszillation der Konstanten bei Flüssigkeiten gegenüber der bei festen Stoffen und das Abklingen der Oszillationen bei Flüssigkeiten unter dem Einfluss höherer Temperaturen werden bei gesättigten Verbindungen auf ein Gleichgewicht zwischen zwei Formen im flüssigen Zustand (und in Lösung) zurückgeführt.

8. Es wurden die möglichen Gründe für das Auftreten von Oszillation im flüssigen Zustand bei den einen Reihen und ihr Ausbleiben bei den anderen Reihen erörtert.

9. Vom Begriff der intramolekularen Spannungen ausgehend, wurde eine wahrscheinliche Erklärung für die Oszillation der Schmelztemperaturen bei Cycloparaffinen gegeben.

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. N. A. Schilow für seine Freundlichkeit meinen besten Dank auszusprechen.

Moskau, Wissensch.-Chem. Forschungsinstitut.

Die Aktivierung chemischer Reaktionen durch neutrale Salze.

I. Die Aktivierung der Reaktion der Marmorauflösung durch neutrale Salze.

Von

N. Isgarischew und **Fr. S. Schapiro.**

(Eingegangen am 2. 5. 27.)

Die eigenartige Wirkung der neutralen Salze auf homogene Reaktionen, nämlich ihr Vermögen diese Reaktionen zu aktivieren, wurde schon von Arrhenius[1]) in bestimmter Weise festgestellt. In den letzten Jahren hat diese Erscheinung bedeutende Aufmerksamkeit auf sich gezogen, besonders im Zusammenhang mit dem Umstand, dass dieselben Salze auch eine Änderung der galvanischen Potentiale vieler Metalle, der Indikatorenangaben usw. hervorrufen. Zu den Arbeiten, die viele interessante Tatsachen dieser Art enthalten, gehören die Abhandlungen von Bredig und Snetlage[2]), Brönsted[3]), Carlson[4]), sowie die von Grube und Schmidt[5]), wobei in dieser letzten Abhandlung auch die in diesem Gebiet erschienene Literatur angegeben ist.

Von heterogenen Reaktionen wurden nur die Vorgänge der Metallauflösung in Gegenwart von neutralen Salzen beobachtet. So haben z. B. N. A. Isgarischew und A. D. Obrutchewa[6]) den Prozess der Auflösung des Chroms in Säuren untersucht.

Es wurde gefunden, dass die Induktionsperiode, d. h. die Zeit, die vom Moment des Eintauchens des Chroms in das Lösungsmittel bis zum Beginnen des in diesem Falle stürmisch verlaufenden Auflösungsprozesses verfliesst, eine bedeutende Änderung durch die Anwesenheit

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 535, 545 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 211 (1913).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **145**, 1 (1925).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 19 (1926).

[6]) Ein Beitrag zur Kenntnis der Anomalien des Chroms. Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 428 (1923).

von Anionen und eine wesentliche Änderung bei Gegenwart von Kationen erfährt.

Seitdem haben M. Centnerszwer und W. Zablocki[1]) eine Arbeit veröffentlicht, in der die Konstanten der Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in verschiedenen Elektrolyten festgestellt wurden. Fast gleichzeitig und in voller Unabhängigkeit von derselben haben N. A. Isgarischew und W. Jordansky[2]) eine analoge, doch in anderer Art aufgefasste und ausgeführte Untersuchung über den Lösungsprozess des Aluminiums in Gegenwart von neutralen Salzen ausgeführt.

Diese zwei letzten Untersuchungen haben die mannigfaltige und starke Wirkung der Salze auf die Lösungsgeschwindigkeit der Metalle zur Geltung gebracht.

Die vorhandenen experimentellen Ergebnisse bieten jedoch nicht die Möglichkeit eine befriedigende Erklärung der bisher geheimnisvollen Wirkung der Salze zu geben, und es erscheint daher notwendig neue Experimente an neuen Objekten anzustellen.

Als solches Untersuchungsobjekt wählten wir reinen Marmor, vielmehr dessen Auflösung in Essigsäure und Salpetersäure, und zwar aus folgendem Grunde. Bei der Beobachtung der Lösungsgeschwindigkeit der Metalle konnte der Einfluss der Salze einigermassen auf deren zerstörende oder schützende (stabilisierende) Wirkung auf die passivierenden Deckschichten zurückgeführt werden. Da es unsere Absicht war, diesem störenden Umstand aus dem Wege zu gehen, so wählten wir solchen Vorgang, bei dem die erwähnten Störungen gar nicht zu vermuten waren.

Zur Ausführung dieser Untersuchung wurden eine grosse Zahl Tabletten hergestellt von gleicher Form, gleichem Volumen (0·5 cm³) und Gewicht (1 g); die Abweichungen von diesen Grössen waren so gering, dass bei der Wiederholung der Versuche mit mehreren Tabletten gleiche, nur in Versuchsfehlergrenzen sich unterscheidende Resultate erhalten wurden, und der mittlere Wert der Geschwindigkeitskonstante ungeändert blieb. Diese Tabletten wurden in die betreffende Säurelösung eingetaucht, die entweder rein war oder einen Zusatz neutraler Salze enthielt. Die Versuchstemperatur war 25° C. Die Menge der ausgeschiedenen CO_2 wurde mittels einer Bürette gemessen und auf normalen Zustand umgerechnet. Die Reaktion ver-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 455 (1926).

[2]) Korrosion und Metallschutz, 1927.

Tabelle 1.

Dauer des Versuches in Minuten	CH_3COOH	$SrCl_2$	KCl	$CaCl_2$	$BaCl_2$	$NaCl$	NH_4Cl	$LiCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$MnCl_2$	$CoCl_2$	$CuCl_2$	$ZnCl_2$	$CrCl_3$	$NiCl_2$
6	1·066	1·246	1·070	1·418	1·452	1·440	1·826	1·446	1·460	1·810	0·702	1·064	1·096	1·460	1·054	1·776
12	2·122	2·670	2·140	2·836	2·904	2·880	3·642	2·892	2·920	3·620	1·401	2·128	2·192	2·925	2·105	3·492
18	3·198	4·094	3·274	4·254	3·656	4·320	5·478	4·338	4·746	5·790	2·106	3·192	3·288	4·380	3·337	5·228
24	4·264	5·518	4·733	5·849	5·989	5·670	7·304	5·965	6·938	8·140	2·808	4·156	4·384	5·840	4·741	7·004
30	5·330	6·942	6·517	7·621	7·984	7·560	9·130	7·773	9·465	10·670	3·510	5·320	5·662	7·300	6·307	8·880
48	9·240	11·392	12·229	13·996	15·240	14·010	17·896	16·003	19·175	20·432	6·144	9·160	10·042	12·490	11·490	14·817
66	13·506	17·088	19·192	21·973	23·766	23·223	26·662	25·759	30·867	33·270	9·306	13·324	14·420	18·662	18·201	21·363
84	17·772	23·854	27·586	31·000	33·564	33·123	35·428	36·961	43·108	49·172	12·468	17·488	18·800	25·420	25·695	27·909
102	22·088	33·294	36·338	40·546	43·362	43·923	44·194	48·883	56·632	65·796	15·630	21·652	23·180	33·088	33·189	37·218
120	26·304	44·870	45·090	51·178	53·700	53·825	53·875	60·505	70·666	82·205	18·792	25·816	27·560	40·756	41·613	49·998

Die Tabelle 2 enthält die entsprechenden Daten für $^1/_{10}$ norm. HNO_3-Lösungen und $^1/_1$ norm. Lösungen derselben Choride.

Tabelle 2.

Dauer des Versuches in Minuten	HNO_3	$SrCl_2$	KCl	$CaCl_2$	$BaCl_2$	$NaCl$	NH_4Cl	$LiCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$MnCl_2$	$CoCl_2$	$CuCl_2$	$ZnCl_2$	$NiCl_2$
6	0·736	0·736	1·030	1·430	1·430	1·430	0·736	0·736	0·736	1·418	0·352	0·706	1·410	0·528	0·706
12	1·472	1·472	2·060	2·860	2·860	2·860	1·472	1·472	1·472	2·836	0·704	1·408	2·820	1·056	1·408
18	2·208	2·208	3·090	4·290	4·290	4·290	2·208	2·208	2·208	4·254	1·056	2·122	4·230	1·497	2·112
24	2·944	2·944	4·034	5·529	5·270	6·076	2·944	2·944	2·944	6·026	1·408	2·816	5·288	1·851	2·816
30	3·680	3·680	5·810	6·577	7·150	7·862	3·680	3·680	3·680	7·798	1·760	3·344	6·346	2·117	3·520
48	5·888	5·888	10·220	9·721	12·514	14·115	5·888	5·888	5·888	13·144	2·816	4·928	9·256	2·651	5·544
66	8·096	8·096	15·182	12·865	17·878	21·544	8·096	8·096	8·096	19·492	3·872	6·248	11·902	3·185	7·128
84	10·304	10·304	20·696	15·493	23·342	28·516	10·304	10·304	10·304	27·996	4·928	7·304	14·286	3·719	8·712
102	12·512	12·512	26·026	17·605	28·606	35·306	12·512	12·512	12·512	38·262	5·984	8·360	16·402	4·253	10·296
120	14·720	14·720	30·436	19·667	33·970	41·738	14·720	14·720	14·720	49·956	7·010	9·504	18·520	4·787	11·880

lief in Erlenmeierkolben, die durch angeschliffene Propfen mit eingeschmolzenen gasableitenden Rohren verbunden waren. Durch stetige Wiederholung sämtlicher Versuche überzeugten wir uns, dass die Resultate derselben vollständig reproduzierbar waren.

In der Tabelle 1 sind diejenigen Mengen CO_2 (in mg) angegeben, die in betreffenden Zeitabschnitt (in Minuten) aus $^1/_2$ norm. Essigsäurelösungen in Gegenwart von $^1/_1$ norm. (äquivalenten Mengen) Chloride verschiedener Kationen bei Auflösung des Marmors entweichen.

In allen Fällen vermieden wir es, die mit denen der Säure gleichen Anionen anzuwenden, da sonst eine Korrektion eingeführt werden musste, um die nach der klassischen Theorie der Lösungen unter diesen Bedingungen auftretende Dissoziationsverminderung in Rechnung zu ziehen.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse eingetragen, die bei Beobachtung des Auflösungsvorganges in Essigsäure in Gegenwart verschiedener Anionen (nämlich verschiedener Kalisalze) erhalten sind.

Tabelle 3.

Dauer des Versuches in Minuten	CH_3COOH	KCl	KBr	KJ	$KClO_3$	$KBrO_3$	KJO_3	KNO_3
6	1·066	1·070	0·724	1·080	0·708	0·698	0·698	0·708
12	2·132	2·140	1·448	2·160	1·594	1·396	1·396	1·416
18	3·198	3·274	2·172	3·420	2·658	2·442	2·094	2·302
24	4·264	4·733	3·258	4·860	3·897	3·488	2·792	3·336
30	5·330	6·517	4·525	6·300	5·311	4·886	3·490	4·430
48	9·240	12·229	8·869	10·620	9·730	9·563	5·236	8·849
66	13·506	19·192	13·941	15·660	15·034	14·723	6·286	14·153
84	17·772	27·586	19·377	21·784	20·338	20·823	7·336	20·165
102	22·088	36·338	25·353	28·807	25·819	27·111	8·386	26·531
120	26·304	45·090	31·869	36·367	32·185	33·399	9·436	32·897

Die Versuche der Tabelle 4 sind unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die der Tabelle 1 mit dem Unterschied, dass die Salzlösungen nicht normal, sondern molar waren.

Dabei können wir aber keinen praktisch merklichen Unterschied von normalen Lösungen bemerken.

Aus den Werten der Tabellen 1, 2 und 3 wurden die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Gleichung von Boguski[1]) berechnet.

---

[1]) Boguski und Kajander. Ber. **10**, 34 (1877).

Tabelle 4.

Dauer des Versuches in Minuten	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$BaCl_2$	$NiCl_2$	$CoCl_2$	$MnCl_2$
6	1·240	1·420	1·452	1·776	1·088	0·700
12	2·662	2·840	2·904	2·492	2·176	1·400
18	4·084	4·260	3·656	5·228	3·264	2·100
24	5·512	5·857	5·989	7·004	4·352	2·800
30	6·936	7·628	7·984	8·880	5·440	3·500
48	11·390	14·604	15·240	14·817	8·895	6·140
66	17·080	21·988	23·766	21·363	12·525	9·300
84	23·868	31·015	33·564	27·909	16·956	12·460
102	33·290	40·660	43·332	37·218	21·851	15·620
120	44·860	51·200	53·700	49·998	26·287	18·780

$k = \frac{2{\cdot}303}{t,\ F} \lg \frac{c}{c-x}$, wo t die Zeit in Minuten, F die Oberfläche, c die Anfangskonzentration der Essigsäure in Milligramm und x die Konzentration der verbrauchten Essigsäure (aus der Menge gebildeter CO_2 berechnet) bedeuten.

Aus den Tabellen 5 und 6 ersehen wir, dass für Essigsäure- und Salpetersäurelösungen die Konstanten sehr gut übereinstimmend erscheinen (für die Kationenreihen), wenn man von den für die ersten 30 Minuten erhaltenen Werten ausgeht. Bei langdauernder Auflösung des Marmors kann man ein Anwachsen der Konstante k bemerken, das durch die Vergrösserung der Oberfläche des Marmors infolge des Auflösungsprozesses zu erklären ist. Die mitgeteilten Zellen bedeuten $k \cdot 10^6 \cdot F$.

Tabelle 5.

Zeit	CH_3COOH	$SrCl_2$	KCl	$CaCl_2$	$BaCl_2$	$NaCl$	NH_4Cl	$LiCl$
6	161	201	162	215	219	215	276	219
12	161	201	162	215	220	215	276	219
18	161	206	164	215	221	215	276	219
24	161	207	167	222	227	215	278	227
30	161	211	179	231	237	225	278	236

Zeit	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$MnCl_2$	$CoCl_2$	$CuCl_2$	$ZnCl_2$	$CrCl_3$	$NiCl_2$
6	223	273	108	161	165	215	157	269
12	223	274	108	161	167	222	159	269
18	240	293	108	161	167	222	169	269
24	263	310	108	161	167	222	180	269
30	294	324	108	161	167	222	195	269

Tabelle 6.

Zeit	HNO_3	$SrCl_2$	KCl	$CaCl_2$	$BaCl_2$	NH_4Cl	$LiCl$	$MgCl_2$
6	447	447	624	871	871	447	447	447
12	449	449	628	871	874	449	449	449
18	449	449	663	874	874	449	449	449
24	449	449	714	876	876	449	449	449
30	449	449	714	806	878	449	449	449

Zeit	$AlCl_3$	$MnCl_2$	$CoCl_2$	$CuCl_2$	$ZnCl_2$	$NaCl$	$NiCl_2$
6	860	215	426	856	319	871	426
12	865	215	428	856	320	874	426
18	865	215	431	856	329	874	431
24	924	215	431	809	281	957	430
30	958	215	408	779	254	967	430

Die Untersuchung der Reaktion in Gegenwart verschiedener Anionen (Tabelle 3) ergibt die in der Tabelle 7 eingetragenen Konstanten.

Tabelle 7.

Zeit	KJO_3	KBr	KNO_3	$KBrO_3$	$KClO_3$	KCl	KJ
6	107	110	107	107	107	162	161
12	107	110	107	107	121	162	163
18	107	110	113	123	134	164	172
24	106	122	128	131	148	167	183
30	105	131	134	148	161	179	191
Mittel etwa:	106	110	110	107	107	163	162

Besprechung der Ergebnisse.

Die Betrachtung der Versuchsdaten führt uns unmittelbar zu dem Schlusse, dass einige Salze in diesem oder jenem Masse die Reaktion beschleunigen, während andere Salze auf dieselbe hemmend wirken. Um die Grundlagen dieser Erscheinung einigermassen aufzuklären, haben wir die Reihen der erhaltenen Konstanten für verschiedene Kationen mit einigen anderen Eigenschaften derselben Kationen zusammengestellt, wobei hauptsächlich diejenigen Eigenschaften gewählt wurden, die a priori mit der aktivierenden Wirkung der Salze im Zusammenhang stehen konnten. Es wurden daher solche Eigenschaften in Betracht genommen wie die Ionenvolumen (aus der Arbeit von Grimm und Wolff entnommen)[1] und die Ionenhydratation (nach

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 254 (1926).

Remy)[1]). Ausserdem wurden für eine Reihe Salze in Essigsäurelösungen die $H^{\cdot}$-Konzentrationen und die p_h bestimmt (siehe Tabelle 8) mit Hilfe der Wasserstoffelektrode nach Michaelis aus der Kette

$$H_2 \mid Pt, \text{Essigsäure} \mid KCl, \text{gesättigt} \mid Hg_2Cl_2Hg.$$

Diese Versuchsanordnung enthielt keine Fehlerquelle, da wir für nCH_3COOH den Wert des $p_h = 2{\cdot}370$ erhielten, welcher in zulässigen Grenzen mit dem aus der Literatur[2]) bekannten Werte ($p_h = 2{\cdot}366$) übereinstimmt.

In der Tabelle 8 sehen wir, dass die Salze nach der von ihnen bewirkten Vergrösserung der Werte von k geordnet sind. Wir sehen dabei, dass die Vergrösserung der Konstanten einigermassen symbat verläuft mit der Erhöhung der $H^{\cdot}$-Konzentration oder vielmehr mit der p_h.

Tabelle 8.

Salze	$k \cdot 10^6 \cdot F$	p_h	Ionen-volumen	Zahl der hydratier. Molekel
$MnCl_2$ . .	108	2·273	—	—
$CoCl_2$ . . .	161	2·273	—	—
$C_2H_4O_2$ . .	162	2·567	—	—
KCl	162	2·539	0·79	16
$SrCl_2$ . . .	203	2·317	0·86	—
$CaCl_2$ . . .	215	2·317	0·71	—
$NaCl$ . . .	217	2·433	0·51	66
$LiCl$ . . .	219	2·397	—	120
$BaCl_2$ . . .	220	2·317	1·06	—
$MgCl_2$ . .	223	2·277	0·44	—
$NiCl_2$ . . .	269	2·273	—	—
$AlCl_3$ . . .	273	2·166	0·39	—
NH_4Cl . .	276	2·494	—	17

Dabei muss aber bemerkt werden, dass $MnCl_2$ und NH_4Cl die Regelmässigkeit der Reihe stören, und dass oft geringe Änderungen der p_h einer verhältnismässig bedeutenden Erhöhung der Konstante k entsprechen.

Höchst bemerkenswert ist es noch, dass die Werte von k bei völlig gleichem p_h für solche Salze, wie $SrCl_2$ und $CaCl_2$, sich in ausgesprochener Weise voneinander unterscheiden, ebenso wie die Konstanten für die Salze $NiCl_2$ und $CoCl_2$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 467, 529 (1915).

[2]) Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration 1922, S. 21.

Mit den Ionenvolumen scheint die Reihe k in keinem bestimmten Zusammenhang zu stehen, doch ist dabei nicht ausgeschlossen, dass das Volumen der Ionen irgendeine ergänzende Rolle spielen kann, und dessen Einfluss das Herausfallen einiger Salze aus der Reihe der p_h verursacht. Solchen Einfluss des Ionenvolumens haben wir im Falle der Lösung des Aluminiums[1]) in H_2SO_4 in Gegenwart von Halogensalzen beobachtet. Es geschah nämlich die Aktivierung in der Reihenfolge $F > Cl > Br > J$. Im Falle der Marmorauflösung wird aber diese Reihenfolge verstellt und die Aktivierung durch Anionen ist ziemlich unbedeutend.

Die Reihe der Konstanten für die Reaktion in Salpetersäure unterscheidet sich in erheblichem Masse von der Reihe der Konstanten für die Essigsäure (Tabelle 9).

Tabelle 9.

Salze	$k \cdot 10^6 \cdot F$	Ionen-volumen	Salze	$k \cdot 10^6 \cdot F$	Ionen-volumen
$MnCl_2$	215	—	$MgCl_2$	449	0·44
$ZnCl_2$	254	0·56	KCl	714	0·79
$CoCl_2$	408	—	$CuCl$	779	0·60
$NiCl_2$	430	—	$CaCl_2$	806	0·71
HNO_3	449	—	$BaCl_2$	878	1·06
$SrCl_2$	449	0·86	$AlCl_3$	958	0·39
$LiCl$	449	—	$NaCl$	976	0·51
NH_4Cl	449	—			

Wir sehen in diesem Falle, dass die Neutralsalzwirkung noch bedeutender als in Essigsäure ist.

Aus der Tabelle 10 ersehen wir den Zusammenhang zwischen dem Wert der Konstante k und der Konzentration des $NiCl_2$ und $NaCl$, wobei der Wert k ohne Änderung in Gegenwart von $^1/_2$ norm. $NiCl_2$

Tabelle 10.

	$NiCl_2$					$NaCl$				
Zeit	$3n$	$2n$	$^1/_1 n$	$^1/_2 n$	$^1/_4 n$	$3n$	$2n$	$^1/_1 n$	$^1/_2 n$	$^1/_4 n$
6	269	269	269	160	160	215	215	215	215	161
12	269	269	269	160	160	215	215	215	215	161
18	269	269	269	160	160	225	215	215	215	161
24	269	269	269	160	160	240	225	215	215	161
30	269	269	269	160	160	240	240	225	240	161

[1]) Loc. cit.

und $^1/_4$ norm. $NaCl$ bleibt und nur die $^1/_1$ norm. Lösung von $NiCl_2$ und $^1/_2$ norm. Lösung von $NaCl$ einen wesentlichen Einfluss ausübt. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration des $NiCl_2$ und $NaCl$ bis zu $^3/_1$ norm. wird dessen Wirkung praktisch nicht verstärkt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Veränderung untersucht, welche die Geschwindigkeit der Auflösung von Marmor in Säuren erfährt, wenn diesen neutrale Salze zugesetzt werden.

2. Auf Grund der beschriebenen Versuche, sowie auch auf Grund der in der Literatur angegebenen Daten kann man behaupten, dass die neutralen Salze als Katalysatoren wirken und sich von den aktiven, allgemein anerkannten Katalysatoren nur quantitativ unterscheiden.

3. Die Wirkung verschiedener Salze steht im direkten Zusammenhang mit der Wasserstoffionenkonzentration oder dem p_h.

4. Unabhängig von dieser Gesetzmässigkeit wird eine ausgesprochene individuelle Wirkung der Kationen und der Anionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, wobei die Anionenwirkung verhältnismässig unbedeutend ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Moskau, Techn. Hochschule, Laboratorium f. physik. Chemie.

Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Lösungskräfte und des elektrolytischen Ionenzustandes. II.

Von

Karl Fredenhagen.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 27.)

(Fortsetzung aus vorigem Heft.)

2. Die elektrolytischen Lösungszahlen als Funktionen der in dem Lösungsmittel wirksamen Binnenkräfte und der Verwandtschaften des Elementes zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels.

Vorbemerkung: Gegeben sei ein Lösungsmittel (KA) im gasförmigen und flüssigen Zustande. In der Gasphase sei (KA) in seine neutralen Atome, in der Flüssigkeitsphase aber in seine Ionen zerfallen gemäss den Gleichungen:

$$(KA) = K + A. \tag{1}$$

$$(KA) = \overset{+}{K} + \overset{-}{A}. \tag{2}$$

Die beiden Elemente K und A seien einwertig. Mit diesem Lösungsmittel reagiere in beiden Phasen ein gleichfalls einwertiges Element E. Wenn wir hierbei die Elemente als einwertig annehmen, so machen wir nur eine die Darstellung vereinfachende Annahme, die wir ohne weiteres auf den Eintritt mehrwertiger Verbindungen erweitern können. In der Gasphase wird das Element E mit den beiden Bestandteilen des Lösungsmittels Verbindungen geben, gemäss den Gleichungen:

$$E + A = (EA). \tag{3}$$

$$E + K = (EK). \tag{4}$$

In der Flüssigkeitsphase, in der nach Voraussetzung eine rein elektrolytische Dissoziation vorhanden sein soll, liegt nach der heutigen Auffassung der elektrolytischen Dissoziation die Sache anders. Je nachdem nämlich das Element E als Kation oder als Anion in Lösung geht — ein gleichzeitiges Inlösunggehen sowohl als Kation wie als Anion würde eine Ungültigkeit des Faradayschen elektrolytischen Äquivalentgesetzes bedingen, die wir ausschliessen wollen —, würde sich nach

einer der beiden folgenden Gleichungen entweder nur die Verbindung (EA) oder nur die Verbindung (EK) bilden.

$$\overset{+}{E} + \overset{-}{A} = (EA). \tag{5a}$$

$$\overset{-}{E} + \overset{+}{K} = (EK). \tag{5b}$$

Aufgabe der nachstehenden Untersuchung soll nun sein, zu prüfen, ob und auf Grund welcher Eigenschaften des Elements E und des Lösungsmittels (KA) wir voraussagen können, ob das Element E in dem gegebenen Lösungsmittel als Kation oder als Anion in Lösung geht.

Wir betrachten zunächst das Gleichgewicht, das sich zwischen dem Element E und dem Dampf des Lösungsmittels in der Gasphase einstellt. Wir stellen dann die Gleichungen auf, welche das elektrolytische Gleichgewicht des Elements E mit dem flüssigen Lösungsmittel darstellen und führen endlich einen Kreisprozess durch, bei dem wir das Element E einmal mit dem flüssigen Lösungsmittel und dann mit seinem Dampf reagieren lassen.

Das Gleichgewicht des Elementes E mit dem Dampf des Lösungsmittels in der Gasphase.

Dieses Gleichgewicht wird durch die folgenden drei Gleichungen dargestellt:

$$c(K) \cdot c(A) \cdot k_{(K, A)} = c(KA). \tag{6}$$

$$c(E) \cdot c(K) \cdot k_{(E, K)} = c(EK). \tag{7}$$

$$c(E) \cdot c(A) \cdot k_{(E, A)} = c(EA). \tag{8}$$

Hierin bedeuten c die Konzentrationen der betreffenden Stoffe und $k_{(A, E)}$, $k_{(E, K)}$ und $k_{(E, A)}$ die Verwandtschaftszahlen zwischen den in den angehängten Klammern angegebenen Stoffen. Ich verwende hier statt der Dissoziationskonstanten ihre reziproken Werte, die Verwandtschaftskonstanten oder kürzer die Verwandtschaftszahlen, da es, wenn nicht allgemein, so doch für die folgenden Betrachtungen anschaulicher ist, wenn man statt von der Dissoziation der sich bildenden Verbindungen von der Verwandtschaft der sich miteinander verbindenden Elemente spricht.

Dividieren wir die beiden letzten Gleichungen durcheinander, so erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{c(K) \cdot c(EA)}{c(A) \cdot c(EK)} = \frac{k_{(E, A)}}{k_{(E, K)}} \tag{9}$$

Die Grösse dieses Ausdrucks entscheidet über die Änderung des Potentials, welches die Gasphase durch die Einwirkung des Elements E

gegenüber dem reinen Lösungsmittel erfährt. Wenn wir das Potential, welches die Gasphase des reinen Lösungsmittels bei gleicher Konzentration ihrer Zerfallteile also bei $c(K) = c(A)$ gegen das reine Lösungsmittel zeigt, mit Null bezeichnen, oder mit anderen Worten, wenn wir eine Elektrode, welche dieses Potential zeigt, als Bezugselektrode wählen, so bleibt die Gasphase neutral gegenüber dem Lösungsmittel, wenn $k_{(E,A)} = k_{(E,K)}$ ist; sie wird dagegen negativ geladen, wenn $k_{(E,A)} > k_{(E,K)}$ und positiv, wenn $k_{(E,A)} < k_{(E,K)}$. Wir wollen im folgenden nun unser Augenmerk darauf richten, ob die relative Grösse der Verwandtschaften des Elements zu den Zerfallteilen des Lösungsmittels auch bestimmend dafür ist, ob sich das Element E in dem Lösungsmittel als Kation oder als Anion löst.

Das elektrolytische Gleichgewicht des Elements E mit dem flüssigen Lösungsmittel.

Das Element E entsendet in das gemäss der Gleichung (2) im Gleichgewicht mit seinen Ionen stehende flüssige Lösungsmittel nach Voraussetzung entweder nur Kationen oder nur Anionen und bildet dementsprechend eine der beiden Verbindungen (EA) oder (EK) gemäss den Gleichungen (5a) und (5b). Diesen Reaktionsgleichungen entsprechen die folgenden drei Gleichgewichtsgleichungen, bei denen die angehängten Häkchen anzeigen sollen, dass sich die betreffenden Konzentrationen und Verwandtschaftszahlen auf die flüssige Phase beziehen.

$$c'(\overset{+}{K}) \cdot c'(\overset{-}{A}) \cdot k'_{(\overset{+}{K}, \overset{-}{A})} = c'(KA). \tag{10}$$

$$c'(\overset{+}{E}) \cdot c'(\overset{-}{A}) \cdot k'_{(\overset{+}{E}, \overset{-}{A})} = c'(EA). \tag{11a}$$

$$c'(\overset{-}{E}) \cdot c'(\overset{+}{K}) \cdot k'_{(\overset{-}{E}, \overset{+}{K})} = c'(EK). \tag{11b}$$

Sobald das Element aber in das Lösungsmittel Kationen oder Anionen entsendet, muss es aus demselben entweder den kathodischen Bestandteil K oder den anodischen A in Freiheit setzen, entsprechend den Gleichungen:

$$E + \overset{+}{K} = \overset{+}{E} + K. \tag{12a}$$

$$E + \overset{-}{A} = \overset{-}{E} + A. \tag{12b}$$

Diese Reaktionen verlaufen solange, bis elektrolytisches Gleichgewicht eintritt, d. h. bis das Bestreben des Elements E, in die gegebene Lösung weitere Kationen oder Anionen zu entsenden, geradeso gross ist wie das entsprechende Bestreben der entwickelten Elemente K oder A ihrerseits wieder als Ionen in Lösung zu gehen.

Gemäss der Nernstschen Formel wird dieses Gleichgewicht durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\left.\begin{aligned} RT\ln P_{(\overset{+}{E})}\cdot\frac{c(E)}{c'(\overset{+}{E})} &= RT\ln P_{(K)}\cdot\frac{c(K)}{c'(\overset{+}{K})} = -RT\ln P_{(A)}\cdot\frac{c(A)}{c'(\overset{-}{A})} \\ &= -RT\ln P_{(\overset{-}{E})}\cdot\frac{c(E)}{c'(\overset{-}{E})}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Hierin bedeuten $P_{(K)}$ und $P_{(A)}$ die elektrolytischen Lösungszahlen der beiden Bestandteile des Lösungsmittels und $P_{(\overset{+}{E})}$ und $P_{(\overset{-}{E})}$ die elektrolytischen Lösungszahlen des Elements E, je nachdem es als Kation oder als Anion in Lösung geht[1]. Diese Gleichungen können wir auf folgende Form bringen:

$$P_{(\overset{+}{E})} = \frac{1}{P_{(A)}}\cdot\frac{c'(\overset{+}{E})\cdot c'(\overset{-}{A})}{c(E)\cdot c(A)} = \frac{1}{P_{(\overset{-}{E})}} = P_{(K)}\cdot\frac{c(E)\cdot c(K)}{c'(\overset{-}{E})\cdot c'(\overset{+}{K})} \quad (14)$$

und sie mit Rücksicht auf die Gleichungen (7) und (8) sowie (11a) und (11b) noch weiter umformen:

$$P_{(\overset{+}{E})} = \frac{1}{P_{(A)}}\cdot\frac{c'(EA)\,k(E,A)}{c(EA)\,k'(\overset{+}{E},\overset{-}{A})} = \frac{1}{P_{(\overset{-}{E})}} = P_{(K)}\cdot\frac{c(EK)}{c'(EK)}\cdot\frac{k'(\overset{+}{E},\overset{-}{K})}{k(E,K)}, \quad (15)$$

oder wenn wir die Verteilungszahlen der Verbindungen (EA) und (EK) zwischen Flüssigkeits- und Gasphase mit $\gamma_{(EA)}$ und $\gamma_{(EK)}$ bezeichnen:

$$\frac{c'(EA)}{c(EA)} = \gamma_{(EA)}. \quad (16)$$

$$\frac{c'(EK)}{(c\,EK)} = \gamma_{(EK)}. \quad (17)$$

$$P_{(\overset{+}{E})} = \frac{1}{P_{(A)}}\cdot\gamma_{(EA)}\cdot\frac{k_{(E,A)}}{k'_{(\overset{+}{E},\overset{-}{A})}} = \frac{1}{P_{(\overset{-}{E})}} = P_K\,\frac{1}{\gamma(EK)}\cdot\frac{k'(\overset{-}{E},\overset{+}{K})}{k(E,K)}. \quad (18)$$

Die elektrolytischen Verteilungszahlen $P_{\overset{+}{E}}$ und $P_{\overset{-}{E}}$ sind nun bestimmend dafür, ob das Element als Kation oder als Anion in Lösung geht, d. h. ob es aus dem Lösungsmittel den kathodischen oder den anodischen Bestandteil in Freiheit setzt. Die Gleichung (13) oder die Gleichung (18), die ja aus der Gleichung (13) abgeleitet ist, entscheidet also über die Zusammensetzung der Gasphase, wenn wir das Element E nicht mit dem gasförmigen Lösungsmittel, sondern mit dem flüssigen reagieren lassen.

[1] Das Produkt der elektrolytischen Lösungszahl eines Elements mit seiner Konzentration ist gleich seiner Nernstschen elektrolytischen Lösungstension.

In Gleichung (9) hatten wir einen Ausdruck entwickelt, der uns angab, welche Zusammensetzung die Gasphase erlangt, wenn wir das Element E mit dem gasförmigen Lösungsmittel reagieren lassen. Wir wollen nun sehen, ob sich zwischen der Gleichung (9) und den Gleichungen (13) und (18) irgendwelche Beziehungen ableiten lassen.

Über die Bedeutung der Gleichung (18) mag noch erwähnt sein, dass wir in ihr Ausdrücke für die elektrolytischen Verteilungszahlen gewonnen haben, welche ausser den elektrolytischen Verteilungszahlen der Zerfallteile des Lösungsmittels selbst, die für ein gegebenes Lösungsmittel konstante Grössen darstellen, die Verteilungszahlen der sich bildenden Verbindungen und die Verwandtschaftszahlen zwischen dem Element E und den Zerfallteilen des Lösungsmittels enthalten.

Kreisprozess zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase des mit dem Element E im Gleichgewicht stehenden Lösungsmittels (KA).

Im Reaktionsraum I stehe das Element E im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase des Lösungsmittels und im Reaktionsraum II mit seiner gasförmigen Phase.

Wir wollen dabei in einem speziellen Falle annehmen, dass das gegebene Element E in das flüssige Lösungsmittel als Kation in Lösung gehe, also mit ihm nach der Gleichung reagiere:

$$E + (KA) = (EA) + K. \quad (19)$$

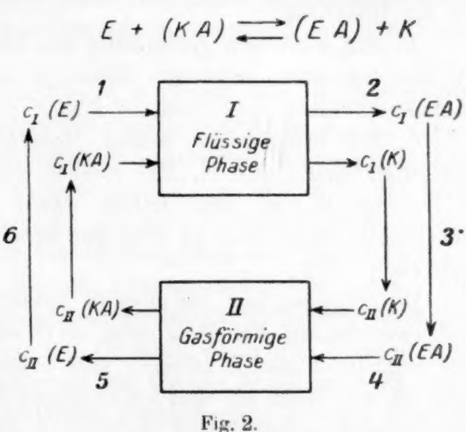


Fig. 2.

Zwischen diesen beiden Reaktionsräumen wollen wir nach dem Vorbilde von van t'Hoff den folgenden isothermen und reversiblen Kreisprozess in den bekannten sechs Schritten durchführen, wie sie durch die obenstehende Fig. 2 veranschaulicht wird. Der Reaktionsraum I, in dem sich die flüssige Phase befindet, stehe bezüglich der Reaktionsteilnehmer im Verteilungsgleichgewicht mit der Aussenwelt, wobei hier die Reaktionsteilnehmer die Konzentrationen $c_I(E)$, $c_I(KA)$, $c_I(EA)$ und $c_I(K)$ haben mögen. Der Reaktionsraum II, der die gasförmige Phase enthält, befinde sich in gleicher Weise im Gleichgewicht mit den Reaktionsteilnehmern, wobei in diesem Fall die Gleichgewichtskonzentrationen durch eine II

als Index gekennzeichnet seien. Da es sich beim Reaktionsraum II um eine gasförmige Phase handelt, so sind diese Konzentrationen zugleich dieselben, die sich in dem Reaktionsraum selbst befinden.

1. Wir überführen in die flüssige Phase isotherm und reversibel je ein Mol E und (KA) von den mit ihr im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Konzentrationen $c_{\mathrm{I}}(E)$ und $c_{\mathrm{I}}(KA)$.

2. In dem gleichen Masse, wie diese Überführung stattfindet, entfernen wir aus der flüssigen Phase je ein Mol des Elements K und der Verbindung (EA), in den mit ihr im Verteilungsgleichgewicht stehenden Konzentrationen $c_{\mathrm{I}}(K)$ und $c_{\mathrm{I}}(EA)$. Die Schritte 1 und 2 seien hierbei in solcher Weise miteinander verbunden, dass das in der flüssigen Phase bestehende Gleichgewicht nicht geändert wird.

3. Wir bringen die aus der flüssigen Phase entfernten beiden Mole K und (EA) von den Konzentrationen I auf die mit dem Reaktionsraum II im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen II.

4. Wir überführen je ein Mol K und (EA) von den mit der Gasphase im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen $c_{\mathrm{II}}(K)$ und $c_{\mathrm{II}}(EA)$ in die Gasphase;

5. und entfernen gleichzeitig aus dieser, so dass das Gleichgewicht in der Gasphase ungestört bleibt, je ein Mol E und (KA) von den Konzentrationen $c_{\mathrm{II}}(E)$ und $c_{\mathrm{II}}(KA)$.

6. Wir bringen die beiden Mole E und (KA) von den Konzentrationen $c_{\mathrm{II}}(E)$ und $c_{\mathrm{II}}(EA)$ wieder auf die Anfangskonzentrationen $c_{\mathrm{I}}(E)$ und $c_{\mathrm{I}}(KA)$ und haben damit den Anfangszustand wiederhergestellt, ohne dass in dem ganzen System eine Änderung zurückgeblieben wäre.

Die Summe der bei diesem Kreisprozess zu gewinnenden oder aufzuwendenden Arbeiten muss $= 0$ sein. Die Überführungsarbeiten der Schritte 1 und 5 sowie 2 und 4 heben sich gegenseitig auf. Es müssen also auch die den notwendigen Konzentrationsänderungen entsprechenden Arbeiten der Schritte 3 und 6 zusammen die Arbeit 0 ergeben:

$$RT \ln \frac{c_{\mathrm{I}}(E)}{c_{\mathrm{II}}(E)} + RT \ln \frac{c_{\mathrm{I}}(KA)}{c_{\mathrm{II}}(KA)} = RT \ln \frac{c_{\mathrm{I}}(K)}{c_{\mathrm{II}}(K)} + RT \ln \frac{c_{\mathrm{I}}(EA)}{c_{\mathrm{II}}(EA)}. \quad (20)$$

Wenn wir den Kreisprozess unter der Voraussetzung durchführen, dass die Konzentration des Dampfes des Lösungsmittels in der Gasphase dem Dampfdruck des Lösungsmittels der flüssigen Phase entspricht, dass also hinsichtlich des Lösungsmittels zwischen beiden Phasen Gleichgewicht herrscht, so wird $c_{\mathrm{I}}(KA) = c_{\mathrm{II}}(KA)$ und die entsprechende Arbeit $= 0$.

Wir können alsdann mit einer kleinen Umformung die Gleichung (20) auf die Form bringen:

$$\frac{c_{\text{I}}(E)}{c_{\text{II}}(E)} = \frac{c_{\text{I}}(K)\cdot c_{\text{I}}(EA)}{c_{\text{II}}(K)\cdot c_{\text{II}}(EA)}. \tag{21}$$

Unter der weiteren Voraussetzung, dass wir das Element E in der gleichen Konzentration mit Gas- und Flüssigkeitsphase reagieren lassen, also $c_{\text{I}}(E) = c_{\text{II}}(E)$ setzen, folgt weiter:

$$c_{\text{I}}(K)\cdot c_{\text{I}}(EA) = c_{\text{II}}(K)\cdot c_{\text{II}}(EA). \tag{22}$$

Diese Gleichung bedeutet in Worten: Wenn wir ein Element E von einer gegebenen Konzentration mit einem flüssigen elektrolytisch dissoziierten Lösungsmittel einerseits und seinem gesättigten Dampf andererseits reagieren lassen, so müssen im Gleichgewicht die Produkte der mit beiden Phasen im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen von K und (EA) einander gleich sein.

Während sich nun die mit der gasförmigen Phase im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen $c_{\text{II}}(K)$ und $c_{\text{II}}(EA)$ in einfacher Weise auf Grund des Massenwirkungsgesetzes berechnen lassen, ist die Bestimmung der aus der flüssigen Phase entwickelten Konzentrationen $c_{\text{I}}(K)$ und $c_{\text{I}}(EA)$ sehr viel verwickelter.

Die Konzentrationen $c_{\text{II}}(K)$ und $c_{\text{II}}(EA)$ hängen, wie die Gleichungen (6) bis (9) zeigen, nur von den drei Verwandtschaftszahlen $k_{(K,A)}$, $k_{(E,A)}$, $k_{(E,K)}$ und dem Dampfdruck des flüssigen Lösungsmittels $c_{(KA)}$ ab. Für ein gegebenes Lösungsmittel sind hierbei $k_{(K,A)}$ und $c_{(KA)}$ als feste Konstante anzusehen, so dass $c_{\text{II}}(E)$ und $c_{\text{II}}(EA)$ einzig und allein von $k_{(E,A)}$ und $k_{(E,K)}$, also von den Verwandtschaften des Elements E zu den beiden binären Bestandteilen des Lösungsmittels, abhängen. Die Konzentration der Bestandteile des Lösungsmittels ist hierbei durch das Verhältnis der Verwandtschaften des Elements E zu den Bestandteilen des Lösungsmittels gegeben, während die Grösse der Konzentrationen der sich mit dem Element E bildenden Verbindungen von den Absolutwerten dieser Verwandtschaftszahlen abhängt.

Die Grössen $c_{\text{I}}(K)$ und $c_{\text{II}}(EA)$ sind durch die Gleichungen (14) und (18) gegeben. Wie schon erwähnt, hängen diese Grössen ab von den elektrolytischen Lösungszahlen des Elements, den Verteilungszahlen der sich bildenden Verbindungen und den Verwandtschaftskonstanten der Ionen in der Lösung. Da nun die Gleichung (22) unter allen Umständen erfüllt sein muss, muss ebenso wie in der Gasphase die Grösse des Produktes $c_{\text{I}}(K)\cdot c_{\text{I}}(EA)$ durch die Verwandschaftszahlen $k_{(E,A)}$ und $k_{(E,K)}$ gegeben sein. Es folgt daher, dass alle Bestimmungs-

stücke der Gleichungen (14) und (18) Funktionen der Verwandtschaftszahlen des Elements E zu den Bestandteilen des Lösungsmittels K und A sein müssen, und zwar müssen diese Funktionen in der Weise aufeinander abgestimmt sein, dass bei der Einwirkung des Elements E auf das flüssige Lösungsmittel in die Gasphase die gleichen Konzentrationen der Reaktionsprodukte entsandt werden, als wenn das Element E direkt auf den Dampf des Lösungsmittels einwirken würde. Die Bestimmung dieser Funktionen wird eine Aufgabe atomtheoretischer Betrachtungen sein müssen. Aber auch ohne diese Funktionen zu kennen, werden wir aus den vorstehenden thermodynamischen Betrachtungen eine Reihe von wichtigen Schlüssen ziehen können.

1. Wir können entscheiden, von welchen Bedingungen es abhängt, ob ein Element E in einem gegebenen Lösungsmittel als Kation oder als Anion in Lösung geht. Wenn wir ein Element E, für das $k_{(E, A)} = k_{(E, K)}$ ist, mit dem gasförmigen Lösungsmittel reagieren lassen, so werden die Konzentrationen der Zerfallteile des Lösungsmittels einander gleich bleiben. Ein solches Element kann daher bei Einwirkung auf das flüssige Lösungsmittel weder als Kation noch als Anion in Lösung gehen, sondern muss sich dem Lösungsmittel gegenüber neutral verhalten, da es sonst entweder den kathodischen oder den anodischen Bestandteil des Lösungsmittels im Überschuss entwickeln müsste.

Wir werden weiter den Schluss ziehen können, dass ein Element Kationen in die Lösung sendet, wenn $\frac{k_{(E, A)}}{k_{(E, K)}} > 1$ und dass es Anionen in die Lösung sendet, wenn $\frac{k_{(E, K)}}{k_{(E, A)}} > 1$ ist, und dass die Grösse dieser Lösungstensionen mit der Grösse dieses Verhältnisses und mit dem Absolutwert der Verwandschaften wächst.

2. Die Gleichung (22) gilt für jeden Zustand des Reaktionsgemisches, also auch für seinen kritischen Zustand. Im kritischen Zustand aber müssen alle Verteilungszahlen und damit auch die elektrolytischen Lösungszahlen gleich 1 werden, und zwar ganz unabhängig von den Werten der Verwandtschaftszahlen $k_{(E, A)}$ und $k_{(E, K)}$. Wir können annehmen, dass mit der Entfernung von dem kritischen Zustand sich die Verhältnisse zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase stetig ändern und können daraus folgern, dass sich grössere Werte der elektrolytischen Verteilungszahlen nur allmählich ausbilden. Die Ursache für dieses Anwachsen der Verteilungszahlen werden wir in den Kräften suchen, welche die Abscheidung der Flüssigkeitsphase herbeiführen, und die wir kurz als die Binnenkräfte bezeichnen wollen. Wir kommen also

zu dem Schluss, dass die elektrolytischen Verteilungszahlen ausser von den Verwandtschaften des Elementes E zu den Bestandteilen des Lösungsmittels auch von den in dem Lösungsmittel wirksamen Binnenkräften abhängen und mit der Grösse dieser Kräfte zunehmen. Wenn wir diesen Schluss aber ziehen, so folgt damit zugleich, dass zwischen dem Zerfall der Verbindungen in neutrale Atome in der Gasphase und dem Zerfall der Verbindungen in Ionen in der Flüssigkeitsphase ein kontinuierlicher Übergang bestehen muss.

Wenn aber der Übergang zwischen dem neutralen Atom in der Gasphase und den Ionen in der Lösung ein stetiger ist, so würde daraus weiter folgen, dass wir zwischen den neutralen Gleichgewichten in der Gasphase und den Ionengleichgewichten in der Flüssigkeitsphase den gewöhnlichen Verteilungssatz anwenden können.

3. Wir werden endlich sehen, ob wir von diesem Standpunkt aus eine einfache Erklärung der Abweichungen vom Verdünnungsgesetz gewinnen können.

Wir wollen nunmehr an der Erfahrung prüfen, ob die gefundenen Tatsachen derart sind, dass sie diese Schlüsse als berechtigt erscheinen lassen.

3. Die elektrolytischen Lösungszahlen als Funktionen der Verwandtschaften der Elemente zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels.

Die im ersten Teil dieser Arbeit behandelten Lösungsmittel sind in der Flüssigkeitsphase gemäss folgenden Gleichungen in ihre Ionen zerfallen:

$$H_2O = \overset{+}{H} + (\overset{-}{OH})$$

$$CH_3OH = \overset{+}{H} + (\overset{-}{CH_3O})$$

$$NH_3 = \overset{+}{H} + (\overset{-}{NH_2})$$

$$HF = \overset{+}{H} + \overset{-}{F}.$$

Bei dem $[HCN]$ ist ein eindeutiger elektrolytischer Zerfall noch nicht nachgewiesen. Es ist die Frage, ob dem $[HCN]$ eine Nitril- oder eine Isonitrilbindung zukommt. Hiernach wird es sich auch entscheiden, wie wir uns seinen eventuellen Zerfall in Ionen vorzustellen hätten. Wir werden hierauf später noch einmal zurückkommen.

Alle die vorstehend aufgeführten Lösungsmittel haben als kathodischen Bestandteil den Wasserstoff gemeinsam. Wenn wir im folgenden untersuchen, ob die elektrolytischen Lösungszahlen der Elemente gegen

die verschiedenen Lösungsmittel als Funktionen der Verwandtschaften der Elemente zu den Zerfallteilen der Lösungsmittel darstellbar sind, so bleibt also bei allen Lösungsmitteln gemeinsam die Verwandtschaft zum Wasserstoff, und es wechselt nur die Verwandtschaft zum anodischen Bestandteil.

Wir wollen zunächst die Verhältnisse beim $[H_2O]$ untersuchen. Ordnen wir die bekannteren Elemente nach der Grösse des Verhältnisses: $\frac{k_{(E,\,OH)}}{k_{(E,\,H)}}$, so erhalten wir folgende Gruppen:

1. $\frac{k_{(E,\,OH)}}{k_{(E,\,H)}} > 1$: Alkalimetalle, Erdkalimetalle, *Al*, *Mn*, *Zn*, *Fe*, *Tl*, *Ni*, *Pb*, *Sn*, *Cu*, *Ag*, *Hg*. Alle diese Elemente bilden in $[H_2O]$ elementare Kationen.

2. $\frac{k_{(E,\,OH)}}{k_{(E,\,H)}}$ angenähert $= 1$: *B*, *C*, *Si*, *N*, *P*, *As*. Diese Elemente sind gegen $[H_2O]$ praktisch neutral, d. h. sie bilden weder elementare Kationen noch elementare Anionen in merklichen Konzentrationen.

3. $\frac{k_{(E,\,OH)}}{k_{(E,\,H)}} < 1$: *Te*, *Se*, *S*, *J*, *Br*, *Cl*, *F*. Diese Elemente bilden in $[H_2O]$ elementare Anionen.

Man kann leicht überschlagen, dass auch die Grösse der elektrolytischen Lösungszahlen der Elemente der Grösse der Verwandtschaftszahlen parallel geht. Es sei dies an dem Beispiel der Alkalimetalle und der Halogene dargestellt:

$k_{(E,OH)}$	$k_{(E,H)}$	Alkalimetalle	$\frac{k_{(E,OH)}}{k_{(E,H)}}$	p^+_E
↑	↑	Li	↓	↑
		Na		
		K		
		Rb		
		Cs		

Fig. 3.

In Fig. 3 ist durch Pfeile dargestellt, in welcher Richtung sich die Verwandtschaftszahlen der Alkalimetalle zur Hydroxylgruppe und zum Wasserstoff ändern, und in welcher Richtung sich hiernach ihre elektrolytischen Lösungszahlen ändern sollten. Die Verwandtschaft der Alkalimetalle sowohl zur Hydroxylgruppe wie zum Wasserstoff sind beim *Li* am grössten und nehmen in der Reihenfolge der Elemente bis zum *Cs* ab, wobei vielleicht die Abstufungen der Verwandtschaften zur Hydroxylgruppe noch etwas grösser sind als die zum Wasserstoff. Hieraus sollte folgen,

dass die elektrolytischen Lösungszahlen der Alkalimetalle einander merklich gleich sind, mit einem geringen Anstieg in der Reihenfolge vom *Cs* zum *Li*, wie es auch den bisher vorliegenden Messungen entspricht.

In Fig. 4 sind die entsprechenden Daten für die Halogene wiedergegeben. Die Verwandtschaft zur Hydroxylgruppe ist bei diesen Elementen ein unsicherer Faktor, da es sich hierbei um die Bildung solcher Verbindungen handeln müsste, in die die Hydroxylgruppe unverändert als solche eingeht. Wir können aber wohl den in dem Schema gezogenen Schluss als berechtigt anerkennen, dass die Verwandtschaft des Fluors zur Hydroxylgruppe am kleinsten, die des Jods am grössten ist, oder dass jedenfalls alle diese Verwandtschaften sehr kleine und ähnliche Beträge aufweisen. Alle übrigen Folgerungen bedürfen keiner weiteren Erläuterungen.

$k_{(E,OH)}$	$k_{(E,H)}$	Halogene	$\frac{k_{(E,H)}}{k_{(E,OH)}}$	$P_{\bar{E}}$
↓	↑	F	↑	↑
		Cl		
		Br		
		J		

Fig. 4.

Wenn wir vom Wasser zu den Alkoholen übergehen, so werden die Verhältnisse nur insofern geändert, als die Verwandtschaften zur CH_3O- bzw. zur C_2H_5O-Gruppe andere sind als zur Hydroxylgruppe. Von den metallischen Elementen können wir wohl allgemein sagen, dass ihre Verwandtschaften zu diesen Gruppen geringer sind als zur Hydroxylgruppe. Es folgt daher, dass diese Elemente zu den Alkoholen geringere elektrolytische Lösungszahlen zeigen sollten als gegen $[H_2O]$, wie es auch tatsächlich der Fall ist. Was die Halogene anbetrifft, so ist von diesen schwer zu sagen, ob sie zu den Alkoholatgruppen eine grössere Verwandtschaft haben als zur Hydroxylgruppe, da wir über diese Verwandtschaften noch nichts aussagen können. Wir können hier nur feststellen, dass auch die elektrolytischen Lösungszahlen der Halogene gegen die Alkohole kleiner sind als die gegen $[H_2O]$, dass aber, soviel bisher bekannt, die Reihenfolge in den Spannungsreihen im grossen und ganzen dieselbe ist wie gegen $[H_2O]$. Nach einer neueren Arbeit von C. Drucker bestehen jedoch auch zwischen der Alkohol- und der Wasserspannungsreihe nicht unerhebliche Abweichungen[1]).

[1]) C. Drucker und R. Schingnitz: Der Dissoziationszustand von Lithiumchlorid und Natriumbromid in absolutem Äthylalkohol, Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 149 (1926).

Wir kommen nun zum Ammoniak. Die Änderung der Spannungsreihe gegen $[H_2O]$ und $[NH_3]$ wird bestimmt durch die Unterschiede in den Verwandtschaften der Elemente zur Hydroxylgruppe und zur NH_2-Gruppe.

Die metallischen Elemente zeigen zu der NH_2-Gruppe im allgemeinen eine sehr viel kleinere Verwandtschaft als zur Hydroxylgruppe. Dies gilt z. B. für die Alkalimetalle. Dementsprechend sollte die elektrolytische Lösungszahl dieser Elemente, wie es für das Kalium und Natrium bekannt ist, sehr viel kleiner sein als gegen Wasser. Natriumamid ist in $[NH_3]$ noch ziemlich schwer löslich. Erst Kaliumamid wird leicht löslich. Über die anderen Alkalimetalle liegen noch keine Untersuchungen vor.

Silberamid ist dagegen erheblich beständiger als Silberhydroxyd, und dem entspricht es, dass das Silber, soweit wir es bisher beurteilen können, gegen $[NH_3]$ eine relativ grössere Lösungszahl hat als gegen $[H_2O]$.

Grosse Unterschiede in den Spannungsreihen gegen $[NH_3]$ und $[H_2O]$ sind bei den Halogenen und den Gruppen zu erwarten, welche Anionen liefern. Betrachten wir z. B. die Hydroxylgruppe und das Chlor, so sind sowohl das Hydroxylamin wie das Monochloramin, wenn auch nicht als sehr stabile Verbindungen, bekannt. Wir müssen daraus schliessen, dass die Hydroxylgruppe wie das Chlor zur NH_2-Gruppe eine immerhin schon merkliche Verwandtschaft besitzen, jedenfalls eine sehr viel grössere als zur Hydroxylgruppe des Wassers. Hieraus aber sollten wir schliessen, dass der Hydroxylgruppe wie dem Chlor gegen $[NH_3]$ eine sehr viel geringere Lösungszahl zukommt als gegen $[H_2O]$. Dies ist, wie wir im experimentellen Teil gesehen haben, auch tatsächlich der Fall.

Ein Monofluoramin ist bisher nicht bekannt. Aus der im experimentellen Teil festgestellten sehr geringen elektrolytischen Lösungszahl des Fluors gegen $[NH_3]$ sollten wir aber schliessen, dass das Monofluoramin weit beständiger sein müsste als das Monochloramin. Auch vom Brom und Jod sind die betreffenden Monohalogenamine nicht bekannt. Aus der Tatsache aber, dass diese Elemente gegen $[NH_3]$ relativ grosse elektrolytische Lösungszahlen haben, werden wir schliessen, dass diese Verbindungen sehr viel weniger beständig sein müssten als das Monochloramin. Was die NO_3-Gruppe anbetrifft, so ist eine entsprechende NH_2-Verbindung ebenfalls nicht bekannt. Und aus der sehr grossen elektrolytischen Lösungszahl dieser Gruppe gegen $[NH_3]$ werden wir schliessen können, dass eine solche Verbindung auch nicht beständig ist. Für die Halogene sind die betreffenden Verhältnisse in

Fig. 5 dargestellt. Im Vergleich zum $[H_2O]$ ist in diesem Schema wesentlich, dass die Verwandtschaften der Halogene zur NH_2-Gruppe in der Reihenfolge vom Jod zum Fluor ganz erheblich anwachsen müssen.

Abschliessend können wir für das $[NH_3]$ sagen, dass die gemessenen elektrolytischen Lösungszahlen, soweit unsere Kenntnis der Verwandtschaftsverhältnisse Schlüsse überhaupt zulässt, mit der aufgestellten Theorie in Übereinstimmung sind, dass sie ihr jedenfalls nicht widersprechen.

Beim $[HF]$ liegen die Verhältnisse für die metallischen Elemente derart, dass ihre Verwandtschaft zum Fluor in den meisten Fällen eine grössere ist als zur Hydroxylgruppe. Infolgedessen sollten wir für diese Elemente im allgemeinen gegen $[HF]$ noch grössere elektrolytische

$k_{(E, NH_2)}$	$k_{(E,H)}$	Halogene	$\frac{k_{(E,H)}}{k_{(E,NH_2)}}$	$P_{\bar{E}}$	Löslichkeit der Säuren
↑	↑	F Cl Br J	↓	↓	↓

Fig 5.

Lösungszahlen erwarten als gegen $[H_2O]$. Dies ist auch der Fall. Von besonderem Interesse wird es sein, diejenigen Elemente zu untersuchen, welche gegen das Fluor eine verhältnismässig grosse, zur Hydroxylgruppe aber nur eine geringe Verwandtschaft haben. Doch bin ich zu derartigen Versuchen noch nicht gekommen.

Untersucht haben wir dagegen das elektrolytische Verhalten der Halogene gegen $[HF]$. Da bekannt ist, dass Jod und Brom recht erhebliche Verwandtschaften zum Fluor haben, und dass z. B. die Verwandtschaft des Jods zum Fluor ungefähr von derselben Grössenordnung sein dürfte wie die des Jods zum Wasserstoff, so sollte nach unserer Theorie Jod in $[HF]$ keine Anionen bilden. Wir haben gesehen, dass das zutrifft und dass ebenfalls auch das Brom und das Chlor keine grösseren elektrolytischen Lösungszahlen gegen $[HF]$ besitzen. Beim Chlor ist eine merkliche Verwandtschaft zum Fluor noch nicht nachgewiesen.

Ruff[1]) ist es trotz grosser Bemühungen nicht gelungen, eine Verbindung von Chlor mit Fluor herzustellen. Wir haben nun festgestellt, dass Chlorwasserstoff von grossem Partialdruck in [HF] sicher keine grössere Ionenkonzentration zu liefern vermag als 10^{-4} Mol/Liter. Ich möchte hieraus schliessen, dass Fluor zum Chlor eine erheblich grössere Verwandtschaft besitzt als zur Hydroxylgruppe, womit allerdings noch nicht gesagt ist, dass die Verwandtschaft so gross ist, dass stabile Fluor-Chlor-Verbindungen herstellbar sein müssten. Wir werden hier das Ergebnis weiterer Versuche abzuwarten haben.

Da die Hydroxylgruppe zum Fluor sicher nur eine sehr geringe Verwandtschaft hat, sollte dieser Gruppe gegen [HF] eine sehr grosse elektrolytische Lösungszahl zukommen, wie es auch unseren Beobachtungen entspricht. Für die CH_3O-Gruppe, welche in ihren Verwandtschaftsverhältnissen der Hydroxylgruppe ähnlich ist, würden wir folgern, dass auch dieser Gruppe eine merkliche elektrolytische Lösungszahl zukommt. Unsere Versuche zeigen, dass dies tatsächlich der Fall ist.

Was nun diejenigen Gruppen anbetrifft, welche in [H_2O] als starke Anionenbildner bekannt sind, wie NO_3, SO_4, ClO_3, ClO_4 usw., so sind bei ihnen merkliche Verwandtschaften zum Fluor nicht wahrscheinlich. Sie sollten demnach gegen [HF] grosse elektrolytische Lösungszahlen aufweisen, wie es unseren Versuchen entspricht.

Alles in allem stehen beim [HF] die bisher bekannten Tatsachen in bester Übereinstimmung mit der aufgestellten Theorie.

[HCl] hat, wie aus der zusammenfassenden Tabelle 11 hervorgeht, keine nachweisbaren lösenden und ionisierenden Eigenschaften. Da nach seinen Verwandtschaftsverhältnissen solche durchaus zu erwarten wären, so wird die Ursache hier wohl darin zu suchen sein, dass die Binnenkräfte des [HCl], wie es z. B. aus der sehr geringen Verdampfungswärme hervorgeht, sehr gering sind, so dass wir aus diesem Grunde nicht das Auftreten grösserer elektrolytischer Lösungszahlen gegen dieses Lösungsmittel erwarten können, ebensowenig wie gegen ein anderes Lösungsmittel bei so hoher Temperatur, dass seine Binnenkräfte nur noch die Grösse haben, die denen des flüssigen [HCl] zukommt.

Wir kommen endlich zum [HCN]. Dem relativ hohen Gefrier- und Siedepunkt dieser Verbindung nach, sowie nach ihrer verhältnismässig hohen Verdampfungswärme, die bei 20° 5·69 k cal./Mol beträgt, sollte diese Verbindung erhebliche dissoziierende Eigenschaften aufweisen können. Was die Verwandtschaftsverhältnisse anbetrifft, so müssten wir

[1]) Loc. cit.

ebenfalls erhebliche lösende und dissoziierende Eigenschaften erwarten, wenn $[HCN]$ eine Verbindung des Wasserstoffs mit der $-C\equiv N$-Gruppe, also ein echtes Nitril wäre. Nach der Beständigkeit der Cyanide der Metalle sollte die Verwandtschaft der metallischen Elemente zu der $-C\equiv N$-Gruppe wohl kleiner als zur Hydroxylgruppe, jedoch erheblich grösser als zur NH_2-Gruppe sein. Wir sollten demnach gegen $[HCN]$ elektrolytische Lösungszahlen der metallischen Elemente erwarten, die zwar kleiner als gegen $[H_2O]$, jedoch erheblich grösser als die gegen $[NH_3]$ wären. Statt dessen finden wir, dass sogar die Alkalimetalle keine irgendwie erheblichen elektrolytischen Lösungszahlen gegen $[HCN]$ besitzen. Dasselbe gilt von allen anderen bisher untersuchten Elementen und Gruppen, welche sonst als Ionenbildner in Frage kommen. Wenn wir $[HCN]$ als Nitril betrachten, so steht ihr Verhalten im Widerspruch mit der von uns aufgestellten Theorie. Anders aber wäre es, wenn $[HCN]$ nicht eine Nitril-, sondern eine Isonitrilbindung hätte. Alsdann würde es sich nicht um die Verwandtschaften der $-C\equiv N$-Gruppe, sondern um die Verwandtschaften der $-N\equiv C$-Gruppe handeln. Letztere Verwandtschaften auch zu den Alkalimetallen sind aber sicher als sehr gering anzusehen, so dass die experimentellen Ergebnisse in Übereinstimmung mit unserer Theorie stehen würden.

Fassen wir alle bisher untersuchten Lösungsmittel zusammen, so können wir abschliessend sagen, dass, soweit unsere Kenntnisse der elektrolytischen Lösungszahlen einerseits, und der Verwandtschaftsverhältnisse andererseits überhaupt Schlüsse zulassen, die experimentellen Ergebnisse in Übereinstimmung mit der aufgestellten Theorie sind.

4. Der kontinuierliche Übergang aus dem neutralen in den Ionenzustand und der Zusammenhang zwischen der neutralen Dissoziation einer Verbindung in der Gasphase und ihrer Ionendissoziation in der Flüssigkeitsphase.

Das chemische Potential eines idealen Gases ist durch die Gleichung gegeben

$$\mu = RT \ln k + RT \ln c. \tag{1}$$

Hierin bedeutet c die Konzentration und k eine für den betreffenden Stoff charakteristische Konstante. Solange die Gasgesetze gelten, beeinflussen sich die chemischen Potentiale verschiedener Stoffe untereinander nicht. Wenn wir einen Stoff aber aus der Gasphase in eine flüssige Phase hineinbringen, so findet zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel eine gegenseitige Beeinflussung statt, die sich darin äussert,

dass der Wert der in dem Ausdruck für das chemische Potential auftretenden Konstanten verändert wird und zwar um so mehr, je grösser die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem sind. Gelten für den gelösten Stoff die Gasgesetze, so hat sein chemisches Potential eine der Gleichung (1) analoge Form, wobei die angehängten Indizes andeuten sollen, dass es sich hier um die flüssige Phase handelt:

$$\mu' = TR \ln k' + RT \ln c'. \qquad (2)$$

Wenn zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase bezüglich des gelösten Stoffes Gleichgewicht herrscht, so sind die chemischen Potentiale des gelösten Stoffes in beiden Phasen einander gleich, und es folgt daraus Gleichung

$$kc = k'c', \qquad (3)$$

oder hieraus die Gleichung

$$\frac{c'}{c} = \frac{k}{k'} = L. \qquad (4)$$

Hierin bedeutet L den Henry-Koeffizienten oder die Verteilungszahl. Die Verteilungszahl ist also gleich dem Verhältnis der Konstanten, welche in den Ausdrücken der chemischen Potentiale des verteilten Stoffes in Gas- und Flüssigkeitsphase auftreten. Diese Verteilungszahl ist zugleich ein Mass der zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff auftretenden Wechselwirkungen, d. h. ein Mass der Lösungskräfte, welche von dem Lösungsmittel auf den gelösten Stoff ausgeübt werden.

Das chemische Potential der Stoffe ist ein Mass ihrer chemischen Wirkungen. Ich werde im folgenden daher das auf die Vergleichseinheit der Konzentration bezogene chemische Potential eines Stoffes kurz als seine „Wirkung" bezeichnen. In der Gasphase sind diese „Wirkungen" nur von den einzelnen Stoffen abhängig, eine gegenseitige Beeinflussung verschiedener Stoffe findet nicht statt, solange das Daltonsche Gesetz gilt. Anders ist es, wie schon erwähnt, wenn wir den Stoff in eine Flüssigkeitsphase hineinbringen. Wenn wir einen Stoff in einem Lösungsmittel auflösen, so wird seine „Wirkung" verändert, d. h. die Konstante des gelösten Stoffes erhält einen anderen Wert als in der Gasphase, und zwar ist das Verhältnis der Konstanten nach Gleichung (4) gleich der Verteilungszahl, d. h. gleich den auf den gelösten Stoff von dem Lösungsmittel ausgeübten Kräften. Die „Wirkung" eines Stoffes wird also beim Auflösen in einem Lösungsmittel im Vergleich zu seiner „Wirkung" in der Gasphase, die wir auch, da von anderen Stoffen unabhängig, als seine Normalwirkung bezeichnen können, im Verhältnis der Verteilungszahl verändert. Je grösser die Verteilungszahl, um so geringer ist die „Wirkung" des gelösten Stoffes.

Die Veränderungen der „Wirkungen" beim Auflösen von Stoffen führen wir auf das Vorhandensein von Lösungskräften zurück. Worin diese Kräfte ihre Ursache haben, wissen wir vorläufig nicht. Wir kennen diese Lösungskräfte weder in dem Fall, dass sich der gelöste Stoff in Gas- und Flüssigkeitsphase im neutralen Zustande befindet, noch wenn er sich in der Gasphase im neutralen, in der Flüssigkeitsphase aber im Ionenzustand befindet. Wir wollen nun annehmen, dass wir auch in diesem letzteren Falle, also dem des Verteilungsgleichgewichtes eines neutralen Atoms in der Gasphase gegenüber seinem Ion in der Lösung, den Verteilungssatz nach Gleichung (4) anwenden können. In diesem Falle wollen wir die Verteilungszahlen als die elektrolytischen Verteilungs- oder Lösungszahlen mit dem Ausdruck P bezeichnen, den wir schon vorhin in dieser Arbeit benutzt haben. Wir verzichten hierbei zunächst vollständig auf eine Deutung der elektrolytischen Lösungskräfte. Wir stellen es nur als möglich hin, dass sie ebenso wie die bei der neutralen Auflösung eines Stoffes wirkenden Lösungskräfte gemäss Gleichung (4) durch eine reine Konzentrationsfunktion dargestellt werden und wollen an der Erfahrung prüfen, ob eine solche Annahme zulässig ist oder nicht. Es sei jedoch darauf aufmerksam gemacht, dass es sich bei den Gleichgewichten der neutralen Atome in der Gasphase gegen ihre Ionen in der Flüssigkeitsphase um das Auftreten ganz ungeheurer Lösungskräfte handelt, und dass wir vielleicht der ganz ungewöhnlichen Grösse dieser Kräfte zuschreiben können, dass durch sie die neutralen Atome in den Ionenzustand übergeführt werden.

Eine Verbindung (BS) sei in der Gasphase in ihre neutralen Atome, in der Flüssigkeitsphase aber in ihre Ionen zerfallen:

$$BS = B + S \tag{5}$$

$$BS = \overset{+}{B} + \overset{-}{S}. \tag{6}$$

Wenn die Gasgesetze in beiden Phasen gelten, so gibt das Massenwirkungsgesetz für das Gleichgewicht in beiden Phasen die Gleichungen

$$c(B) \cdot c(S) = k \cdot c(BS) \tag{7}$$

$$c'(\overset{+}{B}) \cdot c'(\overset{-}{S}) = k' \cdot c'(BS), \tag{8}$$

wobei die Indizes andeuten sollen, dass es sich in Gleichung (8) um die Flüssigkeitsphase handelt.

Wenn zwischen beiden Phasen Gleichgewicht herrscht, so folgt aus der Anwendung des Verteilungssatzes

$$\frac{c'(\overset{+}{B})}{c(B)} \cdot \frac{c'(\overset{-}{S})}{c(S)} = \frac{k'}{k} \frac{c'(BS)}{c(BS)} \tag{9}$$

oder wenn wir mit P_B und P_S die elektrolytischen Verteilungszahlen von B und S und mit $L_{(BS)}$ die Verteilungszahl der Verbindung (BS) bezeichnen, die Gleichung

$$k' = k \frac{P_{(B)} \cdot P_{(S)}}{L_{(BS)}}. \tag{10}$$

Die Änderung der Dissoziationskonstanten in Gas- und Flüssigkeitsphase hängt also von der Grösse der elektrolytischen Lösungszahlen der Elemente B und S und von der Verteilungszahl der undissoziierten Verbindung (BS) ab. Wir können dies auch so ausdrücken, dass die Änderung der Dissoziationskonstanten davon abhängt, wie stark die „Wirkungen" der einzelnen Dissoziationsteilnehmer durch die Lösungskräfte verändert werden.

Wir wollen nun an der Erfahrung prüfen, ob wir diese Gleichung auch für den Fall der elektrolytischen Dissoziation in der Flüssigkeitsphase anwenden können.

Im Falle des Chlorwasserstoffes kennen wir alle hierzu nötigen Daten: Einerseits das Gleichgewicht in der Gasphase

$$c(H_2) \cdot c(Cl_2) = kc(HCl)^2 \text{ [1]}, \tag{11}$$

und andererseits das Gleichgewicht in der Flüssigkeitsphase

$$c(\overset{+}{H}) \cdot c'(\overset{-}{Cl}) = k'c(HCl). \tag{12}$$

Erheben wir die Gleichung (12) ins Quadrat und dividieren sie durch Gleichung (11), so erhalten wir schliesslich

$$(k')^2 = k \left(\frac{P_{(H_2)} \cdot P_{(Cl_2)}}{L_{(HCl)}} \right)^2. \tag{13}$$

Aus dieser Gleichung können wir die Dissoziationskonstante des Chlorwasserstoffes in der Flüssigkeitsphase berechnen. Das Produkt der elektrolytischen Verteilungszahlen finden wir aus der elektromotorischen Kraft einer Chlorknallgaskette, bei der die Gase die gleiche Konzentration haben wie die zugehörigen Ionen in der Lösung. Die Verteilungszahl des undissoziierten (HCl) über wässeriger Salzsäure ist zu $1{\cdot}45 \cdot 10^5$ bestimmt worden. Wir kennen also alle zur Berechnung nötigen Daten. In Tabelle 12 sind die entsprechenden Daten für die Halogenwasserstoffe zusammengestellt. Das Normalpotential des Fluors ist hierbei nach der Schätzung und die Wärmetönung der Fluorwasser-

[1]) Statt auf die Moleküle könnten wir das Gleichgewicht in der Gasphase natürlich auf die Atome zurückführen. Ich werde in einer späteren Arbeit hierauf zurückkommen.

Tabelle 12.

	Wärmetönung	$\log k$	ε_h in Volt	$\log k'$ nach Gleichung (13) berechnet	$\log k'$ auf anderem Wege gefunden oder geschätzt
HF	128000	−95·4	2·5	− 6·8	− 3·14
HCl. . . .	44000	−33·38	1·36	4·61	5·0
HBr . . .	24200	−18·55	1·08	7·13	7·0
HJ	2760	− 2·88	0·54	6·33	7·5

stoffbildung nach den neuesten Wartenbergschen Messungen[1]) angenommen. Da die Verteilungszahlen von (HF), (HBr) und (HJ) über ihren wässerigen Lösungen noch nicht gemessen sind, wurden hierfür der für (HCl) gefundene Wert eingesetzt. In der ersten Spalte finden sich die Wärmetönungen, in der zweiten der Logarithmus der Dissoziationskonstanten in der Gasphase, in der dritten die elektromotorischen Kräfte der entsprechenden Halogenwasserstoffketten, in der vierten die Logarithmen der nach (13) berechneten Dissoziationskonstanten in der Flüssigkeitsphase, und in der fünften die für diese Dissoziationskonstanten auf anderem Wege gefundenen oder geschätzten Werte[2]).

In Anbetracht der Unsicherheit einiger der zur Berechnung verwandten Daten ist die Übereinstimmung eine durchaus befriedigende, besonders wenn man bedenkt, dass die Dissoziationskonstanten des Fluorwasserstoffes und des Jodwasserstoffes in der Gasphase um mehr als 90 Zehnerpotenzen voneinander abweichen. Wenn die Verteilungszahl des [HF] über wässerigen Lösungen gemessen wäre, würde man sogar daran denken können, aus seiner genau bekannten elektrolytischen Dissoziationskonstanten den bisher durch v. Wartenberg nur geschätzten Wert der Fluorknallgaskette näher zu berechnen. Auch bei Lösungen von Salzsäure in Äthylalkohol liegen die nötigen Daten vor, um die Gleichung (13) anwenden zu können. Die Verteilungszahl des undissoziierten HCl gegen Alkohol ist $= 1{\cdot}37 \cdot 10^4$. Die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette gegen die normale Salzsäurelösung in [C_2H_5OH] beträgt 1·166 Volt. Hieraus berechnet sich nach Gleichung (13) $\log k' = 0{\cdot}26$, ein Wert, der mit dem praktisch gefundenen völlig übereinstimmt. Überhaupt ist die Übereinstimmung um so besser, je genauer die zur Berechnung nötigen Daten bekannt sind.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **151**, 326 (1926).

[2]) Siehe z. B. die Zusammenstellung von Bjerrum: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 5. Band, S. 125.

Der im Vergleich zu dem Zerfall in $[H_2O]$ sehr viel kleinere Wert der Dissoziationskonstanten in $[CH_3OH]$ ist im wesentlichen eine Folge der gegen dieses Lösungsmittel sehr viel kleineren elektrolytischen Lösungszahl des Chlors.

Die Verteilungszahl der undissoziierten Verbindung scheint sich von Lösungsmittel zu Lösungsmittel erheblich weniger zu ändern als die elektrolytischen Lösungszahlen[1]). Wenn wir diese noch näher zu prüfende Annahme einmal machen, so würde daraus folgen, dass die elektrolytische Dissoziationskonstante z. B. des $[HCl]$ in den verschiedenen Lösungsmitteln um so kleinere Werte annehmen muss, je kleiner die elektrolytischen Lösungszahlen von Wasserstoff und Chlor gegen diese Lösungsmittel sind. Wir wissen z. B., dass diese elektrolytischen Lösungszahlen gegen die höheren Alkohole und gegen Äther nur klein sind, womit es in Übereinstimmung ist, dass $[HCl]$ in diesen Lösungsmitteln nur sehr schwach oder nicht merklich dissoziiert ist. Da Chlor, wie wir im experimentellen Teil gesehen haben, gegen $[HF]$ und gegen $[HCN]$ nur sehr geringe Lösungszahlen besitzt, so darf $[HCl]$ in diesen Lösungsmitteln nicht nachweisbar dissoziiert sein, wie wir es ja auch gefunden haben. Wir können daher den Schluss ziehen, dass die elektrolytischen Lösungszahlen tatsächlich nur reine Verteilungszahlen sind, und dass die Gleichung (13) sowohl qualitativ wie quantitativ zu Recht besteht.

5. Die praktisch vollständige Dissoziation der Neutralsalze.

Unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen hängt die Dissoziationskonstante in der Flüssigkeitsphase von dem Produkt der elektrolytischen Lösungszahlen ab. Die Dissoziation muss also um so mehr anwachsen, je grösser dieses Produkt ist. Wir dürfen nun die Lösungszahlen nicht mit den Lösungstensionen verwechseln, denn diese haben nur bei den gasförmigen Elementen einigermassen ähnliche Werte. Bei den metallischen Elementen sind die Lösungszahlen dagegen ganz

[1]) Herr Liebster hat auf meine Veranlassung die folgenden Verteilungszahlen über wässerigen Lösungen teils neu gemessen, teils aus vorhandenen Daten berechnet:

Verbindung	Verteilungszahl
Salzsäure	$1{\cdot}45 \cdot 10^5$
Essigsäure	$8{\cdot}4 \cdot 10^4$
Ammoniak	$1{\cdot}31 \cdot 10^3$
Schwefelwasserstoff	2·52

erheblich grösser als die Lösungstensionen, weil es sich bei den Zersetzungsspannungen um die Abscheidung der in der Regel nur einen äusserst geringen Partialdruck aufweisenden festen Metalle handelt, während für die Lösungszahl eine Abscheidung der Elemente in der gleichen Konzentration in Frage kommt, die sie als Ionen in der Lösung haben.

Für die Mehrzahl der Neutralsalze werden sich daher für ihre elektrolytischen Dissoziationskonstanten ausserordentlich grosse Werte ergeben, so dass Gleichung (13) also auch eine Erklärung gibt für die praktisch vollständige Dissoziation der meisten Neutralsalze.

6. Die Änderung der elektrolytischen Dissoziation mit der Temperatur.

Die Änderung der elektrolytischen Dissoziation mit der Temperatur hängt davon ab, wie sich die Dissoziation in der Gasphase, und wie sich die Verteilungszahlen ändern. Die Dissoziationskonstanten der Gasphase nehmen mit der Temperatur stark zu, die elektrolytischen Verteilungszahlen ändern sich dagegen im entgegengesetzten Sinne, da die elektromotorischen Kräfte der Ketten mit steigender Temperatur geringer werden. Die Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindungen nehmen wahrscheinlich mit der Temperatur ab, doch kommt dieser an sich kleineren Grösse wahrscheinlich kein erheblicher Einfluss zu. Wir sollten daraus schliessen, dass sich die Dissoziationskonstanten in der Flüssigkeitsphase weniger stark wie die Dissoziationskonstanten in der Gasphase ändern, da deren Zunahme durch die Abnahme der elektrolytischen Lösungszahlen zum Teil ausgeglichen wird. In Übereinstimmung hiermit ist es, dass die elektrolytischen Dissoziationskonstanten in $[H_2O]$ bis 100° und darüber nur verhältnismässig langsam abnehmen. Wir werden aber annehmen können, dass bei höheren Temperaturen eine schnellere Änderung erfolgt, zugleich mit einer dann eintretenden schnelleren Änderung der Binnenkräfte, und dass beim kritischen Zustand des Gemisches schliesslich die Dissoziationen in Gas- und Flüssigkeitsphase ineinander übergehen. Für die Theorie der elektrolytischen Lösungskräfte ist es von grösster Bedeutung, nach dieser Richtung weiteres Material beizubringen.

7. Die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz.

Wenn in der Gasphase das Verdünnungsgesetz gilt, so muss es bei Gültigkeit des Verteilungssatzes auch in der Flüssigkeitsphase gelten, d. h. dann, wenn die Verteilungszahlen unabhängig von der Konzentra-

tion sind. Wir kennen nun wohl keinen Fall, in dem diese Forderung erfüllt ist und sollten infolgedessen auch bei der elektrolytischen Dissoziation Abweichungen vom Verdünnungsgesetz erwarten.

Tabelle 13.

$C_{(HCl)}$	α	$c'(H)$	$(c'HCl)$	$\log k'$	$\log P_H \cdot P_{Cl}$
0·2	0·726	0·1452	0·0542	0·410	20·606
0·1	0·772	0·0772	0·0228	0·582	20·224
0·05	0·818	0·0409	0·0091	0·735	20·071
0·025	0·868	0·0217	0·0033	0·847	19·960
0·01	0·935	0·00935	0·00075	0·933	19·874

Die gewöhnlichen Verteilungszahlen nehmen ausnahmslos mit der Konzentration ab, woraus folgt, dass in der Flüssigkeitsphase die Dissoziationskonstante mit der Konzentration abnimmt. Wir können uns dieses Verhalten mit einem umschreibenden Ausdruck dadurch erklären, dass die Lösungsaffinitäten des Lösungsmittels mit zunehmender Konzentration des Gelösten aufgebraucht werden. Solche Änderungen treten nun auch bei der elektrolytischen Dissoziation ein, aber nur bei grösseren Konzentrationen. Da wir die zwischen den Molekülen des Lösungsmittels wirkenden molekularen Anziehungskräfte für die Grösse der elektrolytischen Lösungszahlen verantwortlich gemacht haben, so werden wir annehmen können, dass diese Kräfte allmählich geringer werden, wenn die Zahl der gelösten Moleküle nicht mehr klein ist im Vergleich zu der Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels.

Bei geringen Konzentrationen tritt nun aber bei der elektrolytischen Dissoziation noch eine andere Änderung ein, nämlich eine Zunahme der Dissoziationskonstanten mit zunehmender Konzentration, die wir also in unserem Sinne auch nur durch ein Anwachsen der elektrolytischen Lösungszahlen erklären könnten. Der Fall sei an einem praktischen Beispiel erörtert, das ich einer Arbeit von Schreiner[1] entnehme. Schreiner gibt in dieser Arbeit über die Dissoziation der Salzsäure in Äthylalkohol die als Tabelle 13 abgedruckte Zusammenstellung. Die ersten 5 Spalten entsprechen den von Schreiner gegebenen Daten. Die erste Spalte enthält die Normalität der Salzsäure, die zweite den Dissoziationsgrad, die dritte die Konzentration der Ionen, die vierte die Konzentration der undissoziierten Salzsäure und die fünfte den aus diesen Werten berechneten Logarithmus der

[1] Der Dissoziationszustand von Säuren in Alkoholen, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 419 (1924).

Dissoziationskonstanten. Wenn wir den Wert dieser Dissoziationskonstanten als den für diese Konzentration gültigen wahren Wert ansehen, und in Rechnung ziehen, dass die Verteilungszahl des undissoziierten [HCl] gegenüber Methylalkohol gleich $1{\cdot}37 \cdot 10^4$ ist, so können wir aus diesen Daten mit Hilfe der Gleichung (13) berechnen, welche Werte sich für die Produkte der elektrolytischen Lösungszahlen von Wasserstoff und Chlor ergeben, wenn die Gleichung (13) den Sachverhalt für jede Konzentration richtig wiedergäbe. Den Logarithmus des so für die einzelnen Konzentrationen errechneten Produktes habe ich in Spalte 6 wiedergegeben. Wir sehen daraus, dass dieses Produkt mit zunehmender Konzentration ansteigt, so dass wir also zu dem Schluss kämen, dass die elektrolytischen Verteilungszahlen mit zunehmender Konzentration, sofern es sich noch um kleine Konzentrationen handelt, zunehmen müssten. Es fragt sich, ob dies möglich ist und ob wir für diesen Sachverhalt eine Erklärung finden können. Ich verweise hier auf die eingehenden Untersuchungen von G. Tammann, die er in seinem Buch: „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen“ (Verlag Leopold Voss, 1907) zusammengestellt hat. In diesem Werk hat Tammann durch Untersuchungen der verschiedensten Art nachgewiesen, dass sich das Lösungsmittel in der Lösung eines Elektrolyten so verhält wie das reine Lösungsmittel bei einer tieferen Temperatur. Tammann erklärt dies dadurch, dass durch die Auflösung der Elektrolyte die in dem Lösungsmittel zwischen den Molekülen des Lösungsmittels vorhandenen molekularen Anziehungskräfte oder kurz die Binnenkräfte vergrössert würden. Wenn wir nun aus den Tammannschen Folgerungen den weiteren Schluss ziehen, dass sich die Lösung eines Elektrolyten auch bezüglich ihres Lösungsvermögens wie das reine Lösungsmittel bei einer tieferen Temperatur verhält, so brauchen wir uns nur noch daran zu erinnern, dass die elektrolytischen Lösungszahlen mit abnehmender Temperatur ausnahmslos anwachsen und hätten so eine Erklärung für die bei starken Elektrolyten im Gebiete der geringen Konzentrationen auftretenden Abweichungen vom Verdünnungsgesetz. Wir brauchen jetzt nur noch zu erörtern, ob die auf diesem Wege zustandekommenden Abweichungen ausreichend sind, um die wirklichen Abweichungen zu erklären. Die von Tammann aus anderen Gesichtspunkten ausgeführten Untersuchungen reichen nun zwar nicht zu einer quantitativen Berechnung hin, aber sie gestatten doch immerhin den Schluss, dass hier Ursachen der Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes vorliegen, die man bisher nicht genügend berücksichtigt hat.

Nach den Tammannschen Angaben hat eine normale HCl-Lösung in Wasser Binnenkräfte, welche um etwa 600 Atm. grösser sind, als die des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur Andererseits entspricht die Vergrösserung der Binnenkräfte, welche das Wasser z. B. durch eine Erhöhung des äusseren Drucks um 200 Atm. erfährt, etwa der Vergrösserung dieser Kräfte durch eine Abkühlung des Wassers um 4°. In einer an HCl normalen wässerigen Lösung sollte sich hiernach das reine Lösungsmittel verhalten wie Wasser bei einer um etwa 10° tieferen Temperatur. Wir wissen nun weiter, dass das Lösungsvermögen des Wassers gegenüber HCl mit tieferer Temperatur stark zunimmt und zwar um etwa das Doppelte bei einer Erniedrigung um 5° [1].

Eine an Salzsäure normale Lösung sollte also ein Lösungsvermögen haben, das dem Lösungsvermögen des reinen Wassers bei einer um etwa 10° tieferen Temperatur entspricht. Derartige durch die Auflösung der Elektrolyte bewirkte Veränderungen des Lösungsmittels wären aber völlig ausreichend, um die vorhandenen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz zu erklären.

Es ist daher wahrscheinlich, dass die Gleichung (13) auch in den Fällen zu recht besteht, in denen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz vorliegen, und dass diese Abweichungen ihre Ursache haben in einem Anwachsen der elektrolytischen Lösungszahlen mit zunehmender Konzentration. Natürlich nur so lange wir uns im Gebiet der kleinen Konzentrationen bewegen, während bei grösseren Konzentrationen die schon besprochenen anderen Änderungen eintreten. Wenn in vorstehendem von Konzentrationen die Rede ist, so sind hiermit immer die wahren Konzentrationen gemeint. Auf die Schwierigkeiten, diese wahren Konzentrationen z. B. aus osmotischen Messungen zu bestimmen, werde ich später zurückkommen.

Ich möchte in diesem Zusammenhang jedoch noch erwähnen, dass die vorstehend versuchte Zurückführung der Abweichungen vom Verdünnungsgesetz auf Veränderungen des Lösungsmittels im wesentlichen übereinstimmen mit den Anschauungen, welche C. Drucker kürzlich ausgesprochen hat [2]. Wenn auch der Ausgangspunkt und die ganze Darstellungsweise Druckers von der meinen wesentlich verschieden ist, so ist doch das Endergebnis beider Betrachtungen insofern dasselbe,

[1] Bates und Krischmann haben die Partialdrucke über wässeriger Salzsäure sowohl bei 25° wie bei 30° gemessen. Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1994 (1919).

[2] C. Drucker und R. Schingnitz: Der Dissoziationszustand von Lithiumchlorid und Natriumbromid in absolutem Äthylalkohol. Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 149 (1926).

als auch Drucker Veränderungen des Lösungsmittels infolge der Auflösung der Elektrolyte annimmt.

Mit diesen letzten Ausführungen sind wir in die Gebiete gekommen, welche von der neueren Theorie der vollständigen Dissoziation der Elektrolyte durch andere Annahmen erklärt werden. Auf eine Darlegung des Trennenden und Gemeinsamen der beiden Erklärungsversuche will ich jedoch erst eingehen, nachdem ich in einer folgenden Arbeit dargelegt habe, wie wir uns den allmählichen Übergang aus dem neutralen in den Ionenzustand unter der Wirkung der zunehmenden Binnenkräfte des Lösungsmittels atomtheoretisch erklären können.

Es sei nur noch auf folgende Unterschiede hingewiesen: Nach meiner Anschauung ist die Änderung der Wirkung bei dem Auflösen eines Stoffes, auch wenn er hierbei in den Ionenzustand übergeht, einzig und allein durch die zwischen den zu lösenden Atomen und den Molekülen des Lösungsmittels wirkenden Kräfte bedingt, wobei ich es diesen Kräften zuschreibe, dass durch ihre Einwirkung der Ionenzustand erzielt wird. Der elektrolytische Ionenzustand ist nach meiner Auffassung ohne die vorhandene Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel überhaupt nicht existenzfähig.

Nach der anderen Theorie besteht dagegen ausser einer bestimmten und im Gebiet der kleinen Konzentrationen als unveränderlich angesehenen Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Gelösten noch eine besondere interionistische Wirkung der Ladungen der Ionen aufeinander. Soviel ich sehe bietet diese letztere Erklärung keine Möglichkeit, die Lösungskräfte der verschiedenen Lösungsmittel, ihre Temperaturabhängigkeit oder den Zusammenhang zwischen der neutralen Dissoziation in der Gasphase und der Ionendissoziation in der Flüssigkeitsphase zu erklären.

8. Zusammenfassung.

Experimenteller Teil.

Messungen in $[NH_3]$. Die Spannungsreihe der Halogene gegen $[NH_3]$ hat den umgekehrten Verlauf wie gegen $[H_2O]$. Jod hat gegen $[NH_3]$ die grössere, Fluor die kleinere Lösungstension. Die NO_3-Gruppe hat gegen $[NH_3]$ angenähert dieselbe Lösungstension wie gegen $[H_2O]$. Die Hydroxylgruppe dagegen hat gegen $[NH_3]$ nur eine sehr geringe Lösungstension. Die Metalle haben gegen $[NH_3]$ ausnahmslos eine sehr viel kleinere Lösungstension als gegen $[H_2O]$.

Messungen in [HF]. Es gelang, den Wert der Eigenleitfähigkeit der Flussäure von $269.9 \cdot 10^{-4}$ bis auf $0.4 \cdot 10^{-4}$ herabzudrücken, entsprechend einer Verringerung des Wassergehalts von 0.2 normal bis auf $4 \cdot 10^{-4}$ normal. Mit dieser Säure wurde die Dielektrizitätskonstante der Flussäure zu 174.8 bei — 73° und zu 83.6 bei 0° C bestimmt.

Gegen [HF] haben die metallischen Elemente und die Mehrzahl der anionenbildenden Elemente und Gruppen sehr grosse elektrolytische Lösungstensionen, grössere als gegen [H_2O]. Auch die Hydroxylgruppe hat gegen [HF] eine sehr grosse Lösungstension, ebenso, wenn auch eine schwächere, die CH_3O-Gruppe des Methylalkohols. Methylalkohol leitet in [HF] wie eine mittelstarke Säure. Durch sorgfältige Untersuchungen wurde festgestellt, dass als Ursache dieser Leitfähigkeit nur eine elektrolytische Dissoziation des unveränderten Methylalkohols in Frage kommt.

Von besonderer Bedeutung für eine Theorie der elektrolytischen Lösungskräfte ist das Verhalten der Halogene gegen [HF]. Es wurde nachgewiesen, dass alle Halogenide, z. B. KCl, beim Hineinbringen in [HF] unter Bildung der Fluoride stürmisch die entsprechenden Halogenwasserstoffe entwickeln. Trockner HCl gibt in [HF] von der angegebenen Eigenleitfähigkeit keine Leitfähigkeitszunahme. Das gleiche Verhalten zeigen CO_2 und CO.

Für H_2O und CH_3OH in [HF] wurden die Änderungen der Leitfähigkeit mit der Konzentration bestimmt. Ausserdem wurde das Verhalten einer ganzen Anzahl von Salzen in [HF] qualitativ untersucht.

Messungen in [HCN]. Obwohl [HCN] die grösste aller bisher gemessenen Dielektrizitätskonstanten hat, besitzt es nur ein sehr geringes elektrolytisches Lösungs- und Dissoziierungsvermögen. In einigen Fällen, z. B. bei Salzsäure, hängt das durch das Auflösen dieser Verbindungen erzielte Leitvermögen ausserdem mit chemischen Umsetzungen zusammen. Durch Stichproben wurden die von Kahlenberg gefundenen Resultate nachgeprüft und mit ihm festgestellt, dass sowohl KCN, KCl wie KNO_3 nur schwach löslich in [HCN] sind. Die erzielten relativ grossen Leitvermögen lassen auf Wanderungsgeschwindigkeiten schliessen, die weit grösser als die in Wasser sind. Aus den Resultaten folgt, dass alle untersuchten Elemente und ionenbildenden Gruppen gegen [HCN] nur sehr geringe Lösungstensionen zeigen, weit geringere als gegen die Alkohole und gegen [NH_3].

Folgerungen: Die D. K. ist nicht entscheidend für die Grösse des Lösungs- und Dissoziierungsvermögens eines Lösungsmittels. Man kann

auch nicht die Lösungsmittel in zwei Klassen mit oder ohne ein solches Vermögen einordnen, ebensowenig wie man die zu lösenden Verbindungen in solche mit oder ohne ionogene Bindung einteilen kann. Die Frage, ob ein Lösungsmittel eine gegebene Verbindung elektrolytisch lösen kann, hängt von spezifischen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ab, deren Ursachen es aufzufinden gilt.

Theoretischer Teil.

Aus thermodynamischen Betrachtungen wird der Schluss gezogen, dass die elektrolytischen Lösungszahlen Funktionen der Verwandtschaften der Elemente zu den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels und der in dem Lösungsmittel wirkenden Binnenkräfte sind. Diese Folgerungen werden an den im experimentellen Teil gewonnenen Daten geprüft und in Übereinstimmung gefunden. Es wird die Gleichung aufgestellt: $k' = k \cdot \frac{P_B \cdot P_S}{L_{(BS)}}$, welche besagt, dass die elektrolytische Dissoziationskonstante k' in der Flüssigkeitsphase berechenbar ist aus der Dissoziationskonstanten k in der Gasphase, den elektrolytischen Verteilungszahlen der Elemente und der Verteilungszahl der undissoziierten Verbindung. Soweit sich diese Gleichung an der Erfahrung prüfen lässt (Halogenwasserstoffe), wird sie bestätigt gefunden.

Es werden Erklärungen gegeben für die praktisch vollständige Dissoziation der Neutralsalze, für die geringe Änderung der elektrolytischen Dissoziation mit der Temperatur und für die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz.

Die im experimentellen Teil ausgeführten Untersuchungen waren nur durchführbar dank der von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellten Mittel, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.
6. April 1927.

Adhäsionskräfte in Lösungen. IX.

Über die Adsorption von Stoffen aus verdünnten wässerigen Lösungen in Gegenwart von Nichtelektrolyten.

Von

Michael Dubinin.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 4. 27.)

Wie es früher von mir berichtet wurde, lassen sich bei Untersuchung der Adsorption von Elektrolyten und Nichtelektrolyten aus verdünnten wässerigen Lösungen zwei scharf sich unterscheidende Adsorptionstypen beobachten:

Typus der Ionenadsorption für starke Elektrolyte und Molekularadsorption für schwache Elektrolyte und Nichtelektrolyte[1]. Die Adsorptionsisothermen aller untersuchten starken Elektrolyte gehören zu einer gemeinsamen Kurvenfamilie, worin jedes Glied durch einen Parameter bestimmt werden kann, welches das relative Adsorptionsvermögen charakterisiert. Die Adsorptionsisothermen von Nichtelektrolyten, sowie auch von schwachen Elektrolyten, unterscheiden sich sehr wesentlich in ihrem Verlauf von denjenigen der starken Elektrolyte, lassen sich aber ihrerseits analog den letzteren in eine gemeinsame Kurvenfamilie zusammenstellen.

Die Adsorption von Elektrolyten aus gemischten Lösungsmitteln wurde unter anderem von Schilow und Lepin[2] und von Schilow und Pewsner[3] untersucht. Sie fanden, dass bei Gemischen von Wasser und organischen Lösungsmitteln die Kurve, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Zusammensetzung des Gemisches angibt, stets eine konkave Form besitzt mit einem ausgesprochenen Adsorptionsminimum. Die beobachtete Abnahme der Adsorption scheint durch zwei Ursachen bedingt zu werden — einerseits durch die Änderung der Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase, welche das Potential des elektrischen Feldes am Adsorbenten erniedrigt und andererseits durch die Adsorption von Molekülen des or-

[1] Dubinin, Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 86 (1926).
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 25 (1920).
[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 361 (1925).

ganischen Lösungsmittels selbst. Bei der Adsorption gelöster Stoffe durch Kohle aus Lösungsmittelgemischen handelt es sich allgemein um eine Konkurrenz um die Oberfläche der festen Phase zwischen drei Molekülarten — Molekülen des zu adsorbierenden Stoffes, Wassermolekülen und Molekülen des organischen Lösungsmittels[1]).

Ausser der Abnahme der Adsorption wäre in Gemischen von Wasser und organischen Lösungsmitteln auch eine Änderung der Form der Adsorptionsisotherme zu erwarten, da die Konzentrationszunahme des kapillaraktiven organischen Lösungsmittels in der Oberflächenschicht (infolge Adsorption des Lösungsmittels durch Kohle) auf die Dissoziation des in dieser Schicht sich befindenden Elektrolyten eine bedeutende Wirkung ausüben kann. Somit würde eine gleichzeitige Adsorption von Ionen- und Molekulartypus auftreten, welcher eine Zwischenform der Adsorptionsisotherme entsprechen soll, d. h. eine derartige, die zwischen derjenigen für die starken Elektrolyte und derjenigen für die Nichtelektrolyte verlaufen würde. Als Beispiel der Adsorption von solchem gemischten Typus wurde von mir früher die gleichzeitige Adsorption von Salzsäure und Essigsäure untersucht[2]).

Bei der Adsorption von Nichtelektrolyten oder von schwachen Elektrolyten in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels ist eine ähnliche Abnahme der Adsorption zu erwarten. Als Beispiel eines starken Elektrolyten wurde in dieser Arbeit für die Adsorptionsversuche Salzsäure gewählt, welche in verdünnten Lösungen vollständig dissoziiert ist. Die Wahl eines Nichtelektrolyten bietet grosse analytische Schwierigkeiten. Für die entsprechenden Versuche wurde teils Traubenzucker angewendet, welcher jedoch nur bei Adsorptionsmessungen in ätherisch-wässerigen Lösungen, bei denen die Zuckerkonzentration jodometrisch genau zu ermitteln ist, benutzt werden konnte. Bei anderen Versuchen wurde Essigsäure angewendet, deren Adsorptionsisotherme auf die Zugehörigkeit zu der Familie der Nichtelektrolyte hinweist[3]) (Molekularadsorption). Die Adsorptionsversuche wurden in Gegenwart von kapillaraktiven Stoffen, wie Äther, Aceton, Alkohol, sowie auch kapillarinaktiven — verschiedenen Zuckerarten — ausgeführt.

Als Adsorbent benutzten wir aktivierte Kohle, die durch Kochen mit starker Salzsäure und sorgfältiges Waschen mit Wasser bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion gereinigt wurde. Zu einem Versuch wurden 2 g Kohle mit 25 cm^3 der zu untersuchenden Lösung 20 Mi-

---

[1]) Schilow und Lepin, loc. cit.

[2]) Dubinin, loc. cit. S. 96.

[3]) Dubinin, loc. cit. S. 94.

nuten geschüttelt, worauf die Lösung durch Zentrifugieren von der Kohle getrennt und titrimetrisch untersucht wurde. Bei diesen Versuchen wurde Wasser, das eine spezifische Leitfähigkeit von $\sim 1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ zeigte und chemisch reine Präparate von Kahlbaum und Merck benutzt.

Die Versuchsergebnisse wurden nach der Formel $C_n = KC^{\frac{1}{n}}$ berechnet, wobei C_n die Menge des adsorbierten Stoffes und C die nach dem Adsorptionsversuch mit 2 g Kohle in der flüssigen Phase übrigbleibende Stoffmenge bedeuten. C_n und C sind in Kubikzentimeter $^1/_{50}$ norm. der Elektrolytslösung bzw. $^1/_{50}$ mol. Lösung des Nichtelektrolyten ausgedrückt. K und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten.

Adsorption aus alkoholisch-wässerigen Lösungen.

1. Ionenadsorption.

Nach den Versuchen von Schilow und Lepin[1]) wird bei alkoholisch-wässerigen Lösungen die Sättigung im allgemeinen bei relativ schwacher Konzentration des HCl erreicht. Bei den unten beschriebenen Versuchen wurde dagegen die Sättigung noch nicht erreicht. Die Adsorption des HCl wurde in Lösungen von folgenden Konzentrationen untersucht: CH_3OH 0·248 mol., 1·24 mol., 2·48 mol., 4.96 mol. und schliesslich in 100%igem CH_3OH. Die HCl-Lösung in 100%igem Alkohol wurde durch Einleiten von trockenem HCl in reinen absoluten Alkohol erhalten.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 6 zusammengestellt, wobei C_0' die Anfangskonzentration der Lösung in Mol./Liter, C_0 die gelöste Stoffmenge von dem Adsorptionsversuche, C die gelöste Menge nach dem Versuche (in Kubikzentimeter $^1/_{50}$ norm. Lösung ausgedrückt) bedeuten. Wir haben somit $C_n = C_0 - C$.

Tabelle 1. Adsorption von HCl aus wässeriger Lösung

$K = 3{\cdot}02 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}400.$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0039	4·85	1·43	3·42	3·48
0·0052	6·54	2·34	4·20	4·24
0·0076	9·56	4·19	5·37	5·35
0·0106	13·28	6·76	6·52	6·49
0·0137	17·10	9·60	7·50	7·46

Tabelle 2. Adsorption von HCl aus 0·248 CH_3OH-Lösung

$K = 2{\cdot}69 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}418.$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0052	6·50	2·53	3·97	3·96
0·0080	10·02	4·75	5·27	5·16
0·0111	14·13	7·70	6·43	6·31
0·0151	19·19	11·74	7·45	7·55

[1]) Loc. cit.

Tabelle 3. Adsorption von HCl aus 1·24 mol. CH_3OH-Lösung

$$K = 1{\cdot}95 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}448.$$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0034	4·46	1·89	2·57	2·59
0·0053	6·61	3·28	3·33	3·32
0·0091	11·42	6·75	4·67	4·58
0·0142	17·57	11·70	5·87	5·89

Tabelle 4. Adsorption von HCl aus 2·48 mol. CH_3OH-Lösung

$$K = 1{\cdot}45 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}540.$$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0035	4·40	2·19	2·21	2·22
0·0054	6·73	3·80	2·93	2·99
0·0085	10·57	6·46	4·11	3·99
0·0124	15·56	10·48	5·08	5·18

Tabelle 5. Adsorption von HCl aus 4·96 mol. CH_3OH-Lösung

$$K = 1{\cdot}10 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}543.$$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0027	3·34	1·82	1·52	1·45
0·0046	5·87	3·68	2·20	2·22
0·0076	9·52	6·49	3·03	3·03
0·0105	13·12	9·40	3·72	3·70

Tabelle 6. Adsorption von HCl aus 100% CH_3OH

$$K = 2{\cdot}07 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}745.$$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0032	3·99	1·53	2·86	2·84
0·0059	7·41	3·06	4·75	4·76
0·0088	11·00	4·82	6·58	6·67
0·0162	20·23	11·68	8·95	—

Adsorptionsgrenze

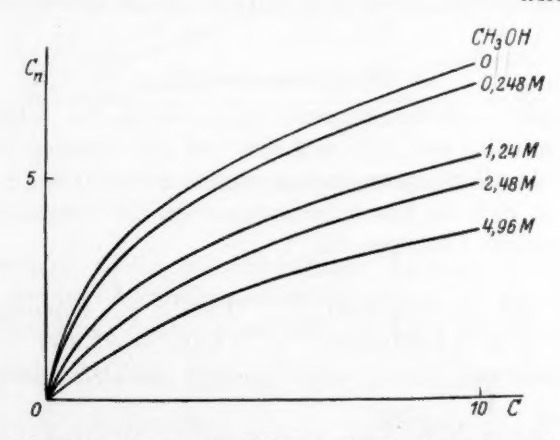


Fig. 1. Adsorptionsthermen des HCl aus wässerig-alkoholischen Lösungen.

Fig. 1 zeigt die Adsorptionsisothermen des HCl aus Alkohollösungen verschiedener Konzentrationen. Bei wachsender Konzentration des Alkohols wird die für schwache Konzentrationen deutlich konvexe Isotherme des HCl immer flacher und nimmt allmählich die

Form der Isothermen der Nichtelektrolyte an. Die Konstante $\frac{1}{n}$ der Gleichung der Adsorptionsisotherme zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration. In der Tabelle 7 sind die experimentell gefundenen Werte für K und $\frac{1}{n}$ angegeben, wobei die letzteren mit den aus der Gleichung $\frac{1}{n} = a_2 + b_2 x$ berechneten verglichen werden, dabei bedeuten a_2 und b_2 zwei Konstanten und x die Alkoholkonzentration in Molen pro Liter.

Tabelle 7. $a_2 = 0{\cdot}400$ $b_2 = 0{\cdot}030$.

	K	$\frac{1}{n}$ gef.	$\frac{1}{n}$ ber.
0	3·02	0·400	0·400
0·248	2·69	0·418	0·407
1·24	1·95	0·448	0·437
2·48	1·45	0·540	—
4·96	1·10	0·543	0·549

Tabelle 7 zeigt die Abnahme der adsorbierten Mengen bei wachsender Alkoholkonzentration und entsprechendes Anwachsen des $\frac{1}{n}$-Wertes.

2. Molekularadsorption.

Als Beispiel von Molekularadsorption wurde die Adsorption von Essigsäure aus 0·496 mol., 1·25 mol. und 4·96 mol. Lösungen von CH_3OH untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 8 bis 11 enthalten; Fig. 2 stellt die Adsorptionsisothermen der Essigsäure aus alkoholisch-wässerigen Lösungen dar.

Tabelle 8. Adsorption von CH_3COOH aus wässeriger Lösung

$K = 6{\cdot}95$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}701$.

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0097	12·08	1·76	10·32	10·33
0·0186	24·30	4·18	20·12	18·97
0·0290	36·22	7·47	28·75	29·11
0·0384	48·00	11·10	36·90	37·58

Tabelle 9. Adsorption von CH_3COOH aus 0·496 mol. CH_3OH-Lösung

$K = 4{\cdot}29$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}730$.

C'_0	C_0	C	C_n	
0·0095	11·81	2·69	8·79	8·85
0·0161	20·20	5·40	14·80	14·69
0·0264	33·00	9·80	23·20	22·75
0·0366	45·80	14·87	30·93	30·83

Tabelle 10. Adsorption von CH_3COOH aus 1·24 mol. CH_3OH-Lösung

$K = 2{\cdot}63 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}820.$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0049	6·14	1·83	4·31	4·31
0·0097	12·10	3·96	8·14	8·13
0·0196	24·50	8·66	15·84	15·45
0·0298	37·23	14·36	22·87	23·33

Tabelle 11. Adsorption von CH_3COOH aus 4·96 mol. CH_3OH-Lösung

$K = 0{\cdot}724 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}882.$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0040	4·97	3·04	1·93	1·93
0·0077	9·67	6·07	3·60	3·55
0·0117	14·70	9·52	5·18	5·28
0·0193	24·20	15·85	8·35	8·26

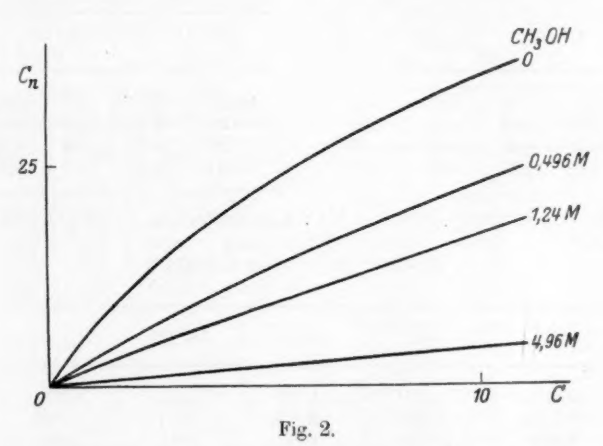


Fig. 2.

Die Adsorptionsisotherme der Essigsäure aus wässerig-alkoholischen Lösungen.

Die Versuche zeigen eine bedeutende Abnahme der Adsorption, welche bei gleicher Alkoholkonzentration grösser ist als diejenige für HCl. Das Verhältnis der Konstanten K bei der Adsorption aus reinem Wasser und aus 4·96 mol. Alkohol ergibt für HCl den Wert $\frac{3{\cdot}02}{1{\cdot}10} = 2{\cdot}7$ dagegen für CH_3COOH ist dieser Wert gleich $\frac{6{\cdot}95}{0{\cdot}724} = 9{\cdot}6$. Beim Übergang von reinem Wasser zu ∞ 5 mol. Alkohollösung wird die adsorbierte Menge des HCl ungefähr 3mal, im Falle der Essigsäure dagegen fast 10mal kleiner. Fig. 2 zeigt die entsprechende Änderung der Isotherme, deren schwach konvexe Form, welche für die Molekularadsorption typisch ist, einer Geraden zustrebt.

Adsorption aus wässerig-ätherischen Lösungen.

1. Ionenadsorption.

Als Beispiel eines starken Elektrolyten wurde die Adsorption von HCl aus 0·0116 mol., 0·0389 mol. und 0·0662 mol. Ätherlösungen untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 12 bis 14 zusammengestellt.

Tabelle 12. Adsorption von HCl aus 0·0116 mol. $(C_2H_5)_2O$-Lösung

$$K = 2{\cdot}65 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}430.$$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0040	5·04	1·71	3·33	3·33
0·0068	8·56	3·82	4·74	4·71
0·0098	12·29	6·45	5·84	5·89
0·0137	17·12	10·32	6·80	7·29

Tabelle 13. Adsorption von HCl aus 0·0389 mol. $(C_2H_5)_2O$-Lösung

$$K = 1{\cdot}88 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}472.$$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0032	4·03	1·71	2·32	2·43
0·0052	6·45	3·16	3·30	3·24
0·0081	10·10	5·76	4·34	4·29
0·0119	14·88	9·62	5·26	5·48

Tabelle 14. Adsorption von HCl aus 0·0662 mol. $(C_2H_5)_2O$-Lösung

$$K = 1{\cdot}36 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}536.$$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0036	4·48	2·18	2·03	2·01
0·0053	6·66	3·83	2·83	2·72
0·0082	10·28	6·65	3·63	3·66
0·0121	15·18	10·53	4·65	4·63

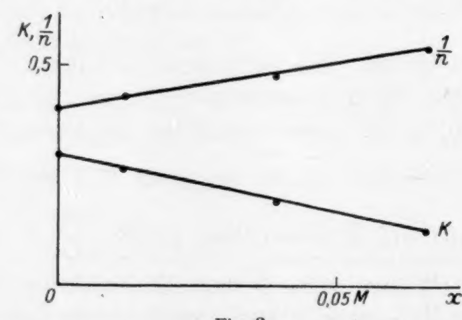


Fig. 3.

Die Versuchsergebnisse zeigen die ausgesprochene Fähigkeit des Äthers, die Adsorption des HCl zu vermindern. Die Konstanten der

Adsorptionsisotherme K und $\frac{1}{n}$ zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Ätherkonzentration. Fig. 3 gibt graphisch die Abhängigkeit zwischen K und $\frac{1}{n}$ und der Konzentration des Äthers x, welche in Molen pro Liter ausgedrückt ist. Tabelle 15 enthält die experimentell gefundenen und nach den Gleichungen $K = a_1 + b_1 x$ und $\frac{1}{n} = a_2 + b_2 x$ (wo a_1, b_1, a_2, b_2 Konstanten bedeuten) berechneten Werte von K und $\frac{1}{n}$.

Tabelle 15.
Konstanten der Gleichung der Adsorptionsisotherme für $H_2O \mid (C_2H_5)_2O$-Lösungen
$a_1 = 3{\cdot}02 \quad b_1 = -26{\cdot}9$
$a_2 = 0{\cdot}400 \quad b_2 = 2{\cdot}20$.

x	K gef.	K ber.	$\frac{1}{n}$ gef.	$\frac{1}{n}$ ber.
0	3·02	3·02	0·400	0·400
0·0116	2·65	2·71	0·430	0·426
0·0389	1·88	1·97	0·472	0·486
0·0662	1·36	1·23	0·543	0·546

Tabelle 16.
Adsorption von HCl aus $H_2O \mid (C_2H_5)_2O$-Lösungen
$a_1 = 3{\cdot}02 \quad b_1 = -26{\cdot}9$
$a_2 = 0{\cdot}400 \quad b_2 = 2{\cdot}20$.

x	C	C_n gef.	C_n ber.
0	1·43	3·42	3·48
0	6·76	6·52	6·49
0	9·60	7·50	7·46
0·0116	1·71	3·33	3·33
0·0116	3·82	4·69	4·71
0·0116	6·45	5·85	5·89
0·0389	1·71	2·55	2·33
0·0389	3·16	3·44	3·30
0·0389	5·76	4·60	4·34
0·0662	2·18	1·88	2·03
0·0662	3·83	2·56	2·83
0·0662	6·65	3·46	3·63
0·0662	10·53	4·45	4·65

Die in dem untersuchten Konzentrationsintervall des Äthers experimentell gefundene lineare Änderung der Konstanten K und $\frac{1}{n}$ erlaubt uns eine allgemeine Gleichung für die Familie der Adsorptionsisothermen aufzustellen, welche die Abhängigkeit zwischen den Grössen C, C_n und der Konzentration des Äthers x darstellt.

Diese Gleichung hat die Form $C_n = (a_1 + b_1 x)\, c^{a_2 + b_2 x}$. Die Bedeutung der Konstanten a_1, b_2, a_2, b_2 ist oben angegeben. Die Tabelle 16 gibt die experimentell gefundenen und nach der obigen Gleichung berechneten Werte von C_n an.

2. Molekularadsorption.

Als Beispiel eines Nichtelektrolyten wurde die Adsorption von Glukose (Traubenzucker) aus wässerig-ätherischen Lösungen untersucht.

Die Konzentration des Traubenzuckers würde jodometrisch bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 17 bis 19 enthalten; Fig. 4 zeigt die Adsorptionsisothermen.

Tabelle 17.
Adsorption von $C_6H_{12}O_6$ aus H_2O

$$K = 1{\cdot}75 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}695.$$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0054	6·75	3·00	3·75	3·73
0·0108	13·50	6·90	6·60	6·68
0·0162	20·25	11·20	9·05	9·33
0·0224	28·00	16·20	11·80	12·08

Tabelle 18.
Adsorption von $C_6H_{12}O_6$ aus 0·0117 mol. $(C_2H_5)_2O$-Lösung

$$K = 1{\cdot}10 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}830.$$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·003	3·76	2·00	1·76	1·96
0·005	6·27	3·20	3·07	2·92
0·008	10·02	5·60	4·42	4·66
0·0134	16·70	9·60	7·10	7·33

Tabelle 19.
Adsorption von $C_6H_{12}O_6$ aus 0·0195 mol. $(C_2H_5)_2O$-Lösung

$$K = 0{\cdot}745 \quad \frac{1}{n} = 0.964.$$

C_0'	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0032	3·99	2·43	1·56	1·75
0·0053	6·64	3·87	2·77	2·74
0·0085	10·61	6·27	4·34	4·36
0·0106	13·28	7·87	5·41	5·43

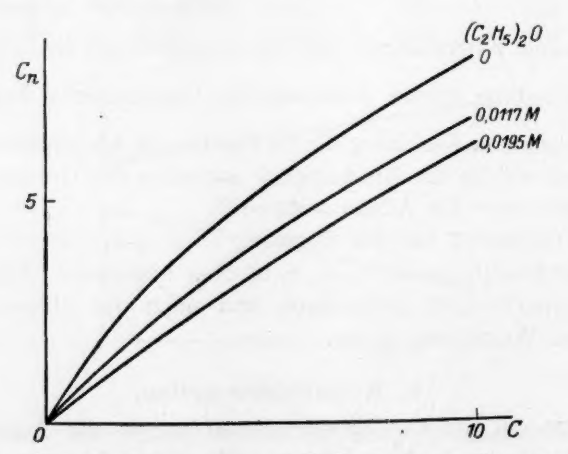


Fig. 4. Adsorptionsisothermen von $C_6H_{12}O_6$ aus Wasser-Äther-Lösungen.

Die Adsorptionsisothermen eines schwachen Elektrolyten, wie Essigsäure, geben ein vollständig analoges Bild; die entsprechenden Versuche sind in den Tabellen 20 bis 21 zusammengestellt; ihre Ergebnisse bestätigen die prinzipielle Möglichkeit, Essigsäure bei der Untersuchung der Molekularadsorption zu benutzen.

Tabelle 20.
Adsorption von CH_3COOH aus 0·0195 mol. $(C_2H_5)_2O$-Lösung

$K = 4{\cdot}77 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}693.$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0076	9·52	1·82	7·70	7·76
0·0133	16·70	3·76	12·94	12·82
0·0191	23·90	5·97	17·93	17·70
0·0276	35·80	10·20	25·60	25·59

Tabelle 21.
Adsorption von CH_3COOH aus 0·066 mol. $(C_2H_5)_2O$-Lösung

$K = 1{\cdot}44 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}918.$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0029	3·63	1·56	2·07	2·16
0·0049	6·12	2·63	3·50	3·50
0·0077	9·67	4·21	5·46	5·38
0·0116	14·45	6·67	7·78	8·20

Ebenso wie bei wässerig-alkoholischen Lösungen wird auch bei Wasser-Äther-Lösungen die Molekularadsorption bei gleichen Konzentrationen bedeutend stärker erniedrigt als die Ionenadsorption. Das Verhältnis der Konstanten K in reinem Wasser und 0·066 mol. Äther-Wasser-Lösungen beträgt für HCl $\frac{3{\cdot}02}{1{\cdot}36} = 2{\cdot}22$; für Essigsäure dagegen $\frac{6{\cdot}95}{1{\cdot}44} = 4{\cdot}8$.

Adsorption aus Aceton-Wasser-Lösungen.

1. Ionenadsorption.

Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit HCl aus 0·7 mol., 1·75 mol. und 3·50 mol. wässerigen Acetonlösungen sind in den Tabellen 22 bis 44 enthalten.

Tabelle 22.
Adsorption von HCl aus 0·7 mol. $(CH_3)_2CO$-Lösung

$K = 1{\cdot}67 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}449.$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0033	4·16	2·06	2·10	2·28
0·0054	6·78	3·76	3·02	3·02
0·0084	10·45	6·55	3·90	3·87
0·0121	15·20	10·43	4·77	4·76

Tabelle 23.
Adsorption von HCl aus 1·75 mol. $(CH_3)_2CO$-Lösung

$K = 1{\cdot}10 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}514.$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0035	4·33	2·66	1·65	1·68
0·0057	7·13	4·84	2·29	2·27
0·0082	10·21	7·43	2·78	2·82
0·0106	13·24	9·92	3·32	3·27

Tabelle 24.
Adsorption von HCl aus 3·50 mol. $(CH_3)_2CO$-Lösung
$K = 0·803 \quad \frac{1}{n} = 0·550.$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0034	4·25	2·88	1·37	1·50
0·0054	6·75	4·84	1·91	1·91
0·0093	11·63	8·93	2·70	2·68
0·0114	14·27	11·30	2·97	2·94

Tabelle 25.
$a_1 = 0·400 \quad a_2 = 0·054.$

x	K	$\frac{1}{n}$ gef.	$\frac{1}{n}$ ber.
0	3·02	0·400	0·400
0 7	1·67	0·449	0·438
1·75	1·10	0·514	0·495
3·5	0·803	0·550	0·590

Die Versuche zeigen eine bedeutende Abnahme der adsorbierten Mengen in Acetonlösungen geringer Konzentration. Die Abhängigkeit der Konstante $\frac{1}{n}$ der Gleichung der Adsorptionsisothermen von der Acetonkonzentration ist nahezu linear. Tabelle 25 gibt die experimentell gefundenen Werte für $\frac{1}{n}$ und K und die nach der Gleichung $\frac{1}{n} = a_2 + b_2 x$ berechneten $\frac{1}{n}$ Werte.

Es wurde ferner die Adsorption von CH_3COOH aus 0·7 und 3·5 mol. Acetonlösungen untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 26 und 27 angeführt.

Tabelle 26.
Adsorption von CH_3COOH aus 0·7 mol. $(CH_3)_2CO$-Lösung
$K = 2·66 \quad \frac{1}{n} = 0·751.$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0048	6·08	2·24	4·84	4·87
0·0096	12·03	4·53	8·50	8·28
0·0144	18·00	6·94	11·06	11·38
0·0190	23·80	9·40	14·40	14·29

Tabelle 27.
Adsorption von CH_3COOH aus 3·5 mol. $(CH_3)_2CO$-Lösung
$K = 0·609 \quad \frac{1}{n} = 0·887.$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0030	3·70	2·37	1·33	1·31
0·0060	7·55	5·03	2·50	2·55
0·0096	12·03	8·24	3·80	3·95
0·0286	35·80	25·00	10·80	10·54

Auch in diesem Falle, ebenso wie bei den Versuchen mit Alkohol und Äther, ist bei gleichen Konzentrationen die Abnahme der adsorbierten Mengen bei Essigsäure grösser als bei Salzsäure. Das Verhältnis zwischen den Konstanten K für reines Wasser und 3·5 mol. Acetonlösung beträgt für HCl $\frac{1·67}{0·803} = 2·08$ und für Essigsäure $\frac{6·95}{0·609} = 11·4$.

Adsorption starker und schwacher Elektrolyte aus wässerigen Lösungen in Gegenwart von verschiedenen Zuckerarten.

In den oben beschriebenen Versuchen wurde der Einfluss kapillaraktiver organischer Lösungsmittel auf die Adsorption von Elektrolyten und Nichtelektrolyten untersucht. In Gegenwart eines kapillarinaktiven Stoffes, z. B. Zucker, ist infolge der relativ schwachen Adsorption des kapillarinaktiven Stoffes selbst, nur eine kleine Abnahme der adsorbierten Mengen des anderen Stoffes zu erwarten. Wegen der geringen Adsorption kann ferner auch die Abnahme der Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase in der Nähe der Oberfläche des Adsorbens nicht bedeutend sein. Die Dissoziation des Elektrolyten kann sich somit nicht wesentlich ändern und daher auch die Form der Isotherme soll praktisch ohne Änderung bleiben. Die Tabelle 28 enthält die Resultate der Adsorptionsversuche mit 0·005 mol. *HCl* in Gegenwart von Saccharose, deren Anfangskonzentration 0·003 bis 2 mol. variierte. Die adsorbierten Mengen beziehen sich auf dieselbe zurückbleibende Gleichgewichtskonzentration in der flüssigen Phase ($C_n = 2{\cdot}50$).

Tabelle 28.

Adsorption von *HCl* 0·005 mol. aus Saccharoselösungen.

Saccharose konz. Mol/Liter	C_0	C	C_n	C_n für $C = 2{\cdot}50$	Relative Adsorption
0	6·10	2·16	3·94	4·50	1
0·003	6·11	2·32	3·79	3·96	0·88
0·01	6·10	2·52	3·58	3·58	0·80
0·025	6·12	2·64	3·48	3·35	0·75
0·05	5·90	2·60	3·30	3·22	0·72
0·1 [1]	—	—	—	3·10	0·69
0·2	6·21	2·78	3·43	3·22	0·72
0·4	6·31	2·68	3·63	3·50	0·78
0·8	6·06	2·54	3·52	3·50	0·78
1·4	6·36	2·48	3·88	3·88	0·84
2·0	6·66	2·08	4·58	4·97	1·14

Wie aus den Versuchen der Tabelle 28 ersichtlich, tritt bei Zusatz von Saccharose zur *HCl*-Lösung eine Adsorptionsabnahme auf, die für 0·1 mol. Saccharoselösung 31% beträgt. Bei weiterer Zunahme der Zuckerkonzentration steigen die adsorbierten Mengen langsam und erreichen im Gebiete starker Konzentrationen (2 mol. ∞ 55%) einen um 14% grösseren Wert als für reines Wasser. Die Kurve, welche

[1] Aus der Adsorptionsisotherme.

die Abhängigkeit der Adsorption des HCl von der Zusammensetzung der Lösung ausdrückt, hat eine konkave Form, mit dem für wässerig-organische Lösungen der Elektrolyte charakteristischen Adsorptionsminimum.

Mit Hilfe des Zeissschen Refraktometers können wir gleichzeitig die Adsorption des Zuckers verfolgen. Es wurde eine positive Adsorption der Saccharose im Gebiete des abfallenden Astes der Kurve (adsorbierte Menge—Zusammensetzung der Lösung) und eine negative Adsorption im Gebiete des aufsteigenden Astes der Kurve, d. h. bei stärkeren Saccharosekonzentrationen beobachtet. So zeigte z. B. das Refraktometer bei der Adsorption von 0·005 mol. HCl in Gegenwart von 0·2 mol. Saccharose vor dem Ausschütteln mit Kohle eine Saccharosekonzentration von 6·8% und nach dem Schütteln 6·2%. Folglich ergibt sich in diesem Konzentrationsgebiet eine positive Adsorption des Zuckers. Bei der Adsorption von 0·005 mol. HCl aus 2 mol. (∞ 55%) Saccharoselösung zeigte das Refraktometer eine Anfangskonzentration der Saccharose von 54·5% und nach dem Schütteln mit Kohle (2 g Kohle + 25 cm³ der Lösung) 55·2%. Offenbar weist die Konzentrationszunahme der Saccharose als Folge einer bevorzugten Adsorption von Wasser deutlich darauf hin, dass unbedingt die Adsorption sämtlicher Molekülarten, die in der flüssigen Phase vorkommen, in Betracht gezogen werden muss.

Tabelle 29 bis 31 geben die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit HCl bei den Konstanten Saccharosekonzentrationen 0·003 mol., 0·1 mol. und 0·2 mol. an.

Tabelle 29.
Adsorption von HCl aus 0·003 mol. Saccharoselösung

$$K = 3{\cdot}04 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}415.$$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0044	5·50	1·71	3·80	3·95
0·0078	9·77	4·21	5·56	5·51
0·0114	14·25	7·30	6·95	6·93
0·0157	19·65	11·30	8·35	8·32

Tabelle 30.
Adsorption von HCl aus 0·1 mol. Saccharoselösung

$$K = 2{\cdot}48 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}450.$$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0043	5·33	2·13	3·20	3·48
0·0071	8·90	4·20	4·70	4·73
0·0113	14·18	7·86	6·32	6·28
0·0153	19·08	11·74	7·34	7·34

In Übereinstimmung mit den oben ausgesprochenen Überlegungen zeigen die Versuche eine kleine Abnahme der adsorbierten Menge mit der zunehmenden Saccharosekonzentration. Eine analoge Adsorptionsabnahme beobachtet man auch bei anderen Kohlehydraten. Die Resultate

Tabelle 31.
Adsorption von HCl aus
0·2 mol. Saccharoselösung

$$K = 2{\cdot}57 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}445.$$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0052	6·51	2·16	4·35	4·56
0·0072	8·96	4·12	4·84	4·83
0·0114	14·21	7·72	6·39	6·38
0·0155	19·38	11·73	7·65	7·67

Tabelle 32. Vergleich der adsorbierten Mengen von HCl (aus 0·005 norm. Lösung) in Gegenwart von verschiedenen Zuckerarten.

Zucker konz. Mol/Liter	C_0	C	C_n	$\frac{C_n}{C_0} \cdot 100$
Reines Wasser	6·10	2·16	3·94	64·6
Saccharose 0·003	6·11	2·32	3·79	62·1
Maltose 0·003	6·12	2·22	3·90	63·7
Maltose 0·115	6·10	2·43	3·67	60·2
Glukose 0·067	6·10	2·52	3·58	58·7
Dextrin 1%	6·17	2·26	3·91	63·4

einiger Versuche mit 0·005 mol. HCl in Maltose-, Glukose- und Dextrinlösungen sind in der Tabelle 32 angegeben.

Bei der Adsorption von Essigsäure aus Saccharoselösung ist, wegen der Adsorption des Zuckers durch Kohle, nur eine Abnahme der Adsorption zu erwarten. Tabelle 33 enthält die Ergebnisse der einzelnen Adsorptionsversuche, welche sich auf dieselbe Gleichgewichtskonzentration in der flüssigen Phase (0·003 norm.; $c = 3{\cdot}75$) beziehen und den Resultaten der Versuche mit HCl vollkommen analog sind.

Tabelle 33. Adsorption von CH_3COOH 0·015 norm. aus Saccharoselösungen.

Saccharose konz. Mol/Liter	C_0	C	C_n	C_n für $C = 3{\cdot}75$	Relative Adsorption
0	17·90	3·06	14·84	18·40	1
0·003	17·93	3·32	14·61	16·00	0·87
0·05	17·85	3·75	14·10	14·10	0·77
0·10	17·20	3·76	14·14	14·14	0·77
0·2	17·93	3·75	14·18	14·18	0·77
0·4	18·00	3·67	14·33	14·50	0·79
1·0	17·87	3·12	14·75	17·20	0·94
1·5	18·15	2·75	15·40	19·60	1·06
2·0	18·12	2·19	15·93	22·60	1·23

Tabelle 34. Adsorption von CH_3COOH aus 0·1 mol. Saccharoselösung

$$K = 5{\cdot}50 \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}714.$$

C'_0	C_0	C	C_n gef.	C_n ber.
0·0099	12·36	2·35	10·01	10·10
0·0143	17·90	3·76	14·14	14·16
0·0234	29·21	7·01	22·20	22·08
0·0333	41·60	11·20	30·40	30·77

Die geringe Änderung der Konstante $\frac{1}{n}$ von 0·701 für reines Wasser bis 0·714 in 0·1 mol. Saccharoselösung liegt innerhalb des Versuchsfehlers. Andere Zuckerarten, bzw. Dextrin, bedingen auch eine Adsorptionsabnahme der Essigsäure. Einige Versuche mit 0·015 norm. CH_3COOH in Gegenwart von Zucker und Dextrin sind in der Tabelle 35 angeführt.

Tabelle 35. Adsorption von CH_3COOH 0·015 norm. in Gegenwart von Kohlehydraten.

Kohlehydrat konz. Mol/Liter	C_0	C	C_n	$\frac{C_n}{C_0} \cdot 100$
Reines Wasser	17·90	3·06	14·84	82·9
Saccharose 0·003	17·93	3·32	14·61	81·6
Maltose 0·003	18·16	3·43	14·73	81·2
Maltose 0·115	17·92	3·84	14·08	78·5
Dextrin 1%	18·14	3·36	14·78	81·5
Dextrin 5%	18·12	3·08	15·04	82·9

Diskussion der Adsorptionsversuche in Gegenwart von Nichtelektrolyten.

Die Adsorptionsversuche mit starken Elektrolyten aus wässerigäthyrischen-acetonischen bzw. alkoholischen Lösungen zeigen eine beträchtliche Adsorptionsabnahme beim Wachsen der Konzentration des

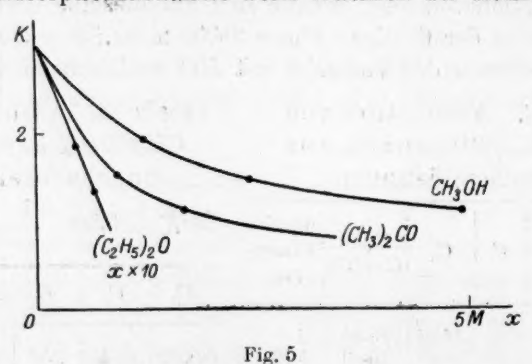


Fig. 5

organischen Lösungsmittels. Fig. 5 gibt uns graphisch die Abhängigkeit der Konstante K der Adsorptionsisotherme, welche das Adsorptionsvermögen charakterisiert, wobei für Versuche mit Äther die Einheit für x 10mal vergrössert ist.

Am stärksten wird das Adsorptionsvermögen durch Äther erniedrigt, dann folgen Aceton und Methylalkohol. Aus den angeführten Kurven ist die Konzentration des organischen Lösungsmittels, welche die Grösse K auf die Hälfte herabsetzt, leicht zu ermitteln. Dieser Wert beträgt für Äther 0·055 mol., Aceton 0·95 mol. und für Methylalkohol 2·25 mol.

Mit den oben angeführten Überlegungen stimmt die Fähigkeit der Nichtelektrolyte, die adsorbierte Menge des HCl in Zusammenhang mit ihrer eigenen Adsorbierbarkeit herabzusetzen. Daher ist zu erwarten, dass aus wässerigen Lösungen am stärksten Äther adsorbiert wird. Da andererseits von den drei untersuchten Lösungsmitteln Äther die kleinste Oberflächenspannung besitzt, so ist auch vom Standpunkt der Gibbschen Theorie aus für Äther die stärkste Adsorption zu erwarten, da dieser Stoff die Oberflächenspannung an der Grenze festflüssig am stärksten erniedrigt.

Die experimentelle Bestimmung der adsorbierten Mengen von Alkohol, Aceton und Äther aus wässerigen Lösungen bietet grosse analytische Schwierigkeiten. Um wenigstens eine qualitative Vorstellung von der Adsorption der untersuchten organischen Lösungsmittel zu erhalten, wurden stationäre Versuche mit den Dämpfen dieser Lösungsmittel durchgeführt. Dazu wurden Portionen von 2 g Kohle in offenen Wägegläschen in Exsikkatoren gebracht, welche Alkohol, Aceton bzw. Äther enthielten. Aus der Gewichtszunahme der Kohle nach bestimmten Zeitintervallen konnten die adsorbierten Mengen ermittelt werden. Nach 3 Tagen betrugen die adsorbierten Mengen für Äther 0·600 g, für Aceton 0·573 g und für Methylalkohol 0·560 g. Obwohl die adsorbierten Mengen sich wenig voneinander unterscheiden, stimmt ihre Reihenfolge mit den oben entwickelten Ansichten. Die Adsorption des organischen Lösungsmittels aus der wässerigen Lösung konnte durch Änderung des spezifischen Gewichtes der Versuchslösung nachgewiesen werden. In der Tat zeigte ein bestimmtes Volum von 1·24 mol. CH_3OH-Lösung — in einem genauen Pyknometer bei 14·5° gewogen — das Gewicht von 12·0947 g. Nach dem Ausschütteln mit Kohle (25 cm³ Lösung + 2 g Kohle) während 20 Minuten und nachherigem Zentrifugieren wog dasselbe Volum der Lösung 12·1023 g[1]).

---

[1]) Während der Drucklegung wurde mir die Arbeit von Richardson u. Robertson [Journ. of Chem. Soc. **127**, 553 (1925)] bekannt, welche die Adsorption von Äther, Aceton und Methylalkohol aus 0·2 mol. wässerigen Lösungen krioskopisch gemessen haben. Die Adsorption in relativen Zahlen ist für Äther 6·5; Acetone 2·12 und Methylalkohol 0·25.

Beim Übergang zu höheren Konzentrationen des organischen Lösungsmittels wird die Abnahme des Adsorptionsvermögens $\left(-\frac{dk}{dx}\right)$ kleiner, wie leicht aus der Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration zu ersehen ist. Im Gebiete der Adsorptionsgrenze für organische Lösungsmittel strebt diese Grösse der Null zu. Offenbar gelten analoge Beziehungen auch für die Adsorption eines Stoffes aus alkoholischer Lösung bei steigender Wasserkonzentration, wo ein ähnlicher Gang der Kurve (Konzentration—adsorbierte Menge) wahrscheinlich ist. Als Resultat des Zusammentreffens dieser einzelnen Äste ergibt sich eine Kurve, welche die Abhängigkeit der Adsorption von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches ausdrückt und durch eine konkave Form und ein Adsorptionsminimum gekennzeichnet ist.

Bei Adsorption aus wässerig-organischen Lösungen ändert sich parallel der Änderung der Adsorbierbarkeit eines starken Elektrolyten auch die Kurvenform entsprechend einem Zuwachs der Konstante $\frac{1}{n}$. So steigt für wässerig-alkoholische Lösungen die Konstante $\frac{1}{n}$ von dem Werte 0·400, welcher der Adsorption von *HCl* aus Wasser entspricht, allmählich zum Werte 0·745, der dem reinen Alkohol zukommt. Dieser Wert ist sehr nahe gleich demjenigen $\frac{1}{n}$-Wert, welcher für die Isothermenfamilie der Nichtelektrolyte in wässerigen Lösungen charakteristisch ist $\left(\text{Glukose } \frac{1}{n} = 0{\cdot}695, \text{ Essigsäure } \frac{1}{n} = 0{\cdot}701\right)$. Die experimentell gefundene, nahezu lineare Abhängigkeit des $\frac{1}{n}$-Wertes von der Konzentration des organischen Lösungsmittels weist auf die Fähigkeit des letzteren, die Isothermenform zu beeinflussen. In der Gleichung $\frac{1}{n} = 0{\cdot}400 + b_2 x$ gibt die Konstante b_2 den Zuwachs des $\frac{1}{n}$-Wertes, welcher einer Konzentrationszunahme des organischen Lösungsmittels um eins entspricht. Für Äther ist $b_2 = 2{\cdot}20$, für Aceton 0·054 und Methylalkohol 0·03. Nach den oben angeführten Überlegungen charakterisieren diese Grössen die Fähigkeit der organischen Lösungsmittel, den Dissoziationsgrad des gelösten Stoffes, d. h. ihr Molarisationsvermögen zu ändern. Die reziproken Werte dieser Grössen entsprechen solchen von Äther, Aceton bzw. Alkoholkonzentrationen, welche dieselbe Änderung des $\frac{1}{n}$-Wertes bedingen. Diese Konzentrationen verhalten sich wie 1 : 41 : 71.

Die Versuchsergebnisse mit HCl in Gegenwart von Saccharose zeigen nur kleine Änderungen der Adsorption bei praktisch konstantem Werte von $\frac{1}{n}$. Der geringe Einfluss, den die Saccharose auf das Adsorptionsvermögen der Kohle ausübt, ist eine Folge der relativ schwachen eigenen Adsorption von kapillarinaktiven Stoffen. Der praktisch konstant bleibende Wert von $\frac{1}{n}$ zeigt den geringen Einfluss der Saccharose auf die HCl-Dissoziation. Bei gleichen Konzentrationen des organischen Lösungsmittels wird im Falle von Molekularadsorption (Glukose, CH_3COOH) eine grössere Adsorptionsabnahme als bei Ionenadsorption beobachtet. Diese Tatsache weist auf einen Vorzug bei

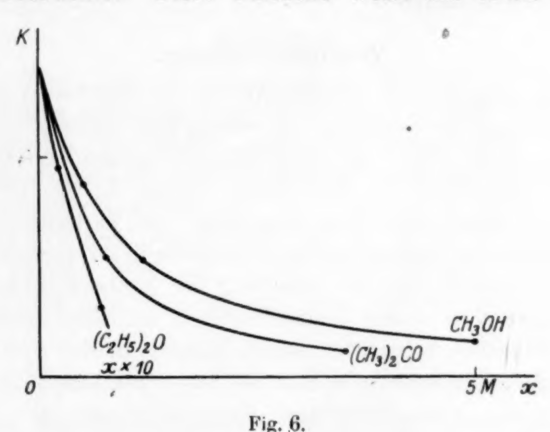


Fig. 6.

der Adsorption des Elektrolyten — im Vergleich zum Nichtelektrolyten — bei der Konkurrenz um die Oberfläche der festen Phase bei Adsorption aus wässerig-organischen Lösungen) hin. Fig. 6 zeigt graphisch die Abhängigkeit der Konstante K der Gleichung der Adsorptionsisotherme von der Äther-Aceton-Alkohol-Konzentration x, welche für CH_3COOH experimentell bestimmt wurde. Für Äther ist die Einheit von x 10mal vergrössert.

Aus den angeführten Kurven können leicht diejenigen Konzentrationen des Äthers bzw. Acetons oder Alkohols ermittelt werden, welche eine Verminderung von K auf die Hälfte bedingen. Diese Konzentrationen betragen 0·037 mol., 0·50 mol. bzw. 0·77 mol.; ihre absoluten Werte sind fast 2mal kleiner als diejenigen im Falle der HCl-Adsorption (0·055, 0·95, 2·25). Die Versuche zeigen weiter, dass parallel mit der Abnahme der Adsorption eine kleine Änderung der Isothermen-

form auftritt. Die schwach konvexe Isothermenform, welche für die Nichtelektrolyte typisch ist, strebt im Falle der Lösungsmittelgemische einer Geraden zu. Dieser Übergang ist von einem Ansteigen des $\frac{1}{n}$-Wertes von etwa 0·7 bis 0·9 begleitet und bedingt nur eine sehr geringe Änderung der Isothermenform (vgl. Fig. 2) im Gegensatz zu dem Intervall 0·4 bis 0·7. Zum Schluss soll betont werden, dass die absolute Grösse der Konstante $\frac{1}{n}$, welche die Isothermenfamilien der Elektrolyte und Nichtelektrolyte charakterisiert, von der Kohlensorte, Art der Vorbehandlung und offenbar auch von der mittleren Grösse der Oberfläche abhängt.

Zusammenfassung.

1. Beim Zusatz von kapillaraktiven organischen Lösungsmitteln (Äther, Aceton, Methylalkohol) zur wässerigen Lösung eines starken Elektrolyten (HCl) wird eine Adsorptionsabnahme beobachtet; dabei ändert sich die Form der Isotherme, welche in die der Molekularadsorption entsprechende Form übergeht. Die Verminderung des Adsorptionsvermögens wird auf eigene Adsorption des organischen Lösungsmittels zurückgeführt und die Änderung der Isothermenform als Folge des Überganges von reiner Ionenadsorption zu einer gemischten von Ionen und Molekeln betrachtet, welch letztere in der durch die Kohle adsorbierenden, konzentrierten Schicht des organischen Lösungsmittels gebildet werden. Von bestimmten Konzentrationen der organischen Lösungsmittel werden typische Molekularadsorptionen beobachtet.

2. Bei Adsorption von Nichtelektrolyten (Traubenzucker) und schwachen Elektrolyten (CH_3COOH) in Gegenwart von Äther, Aceton, Methylalkohol bzw. verschiedenen Zuckerarten, wird auch eine Abnahme der Adsorption beobachtet, welche von einer geringen Änderung der Isothermenform begleitet wird, wobei die der Isothermenfamilie der Nichtelektrolyte eigene, schwach konvexe Form einer Geraden strebt.

Diese Arbeit wurde in der Physik.-Chem. Abteilung des Wissenschaftlich-Chemischen Forschungsinstituts zu Moskau ausgeführt.

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. N. Schilow für sein freundliches Interesse an meine Arbeit zu danken.

Moskau, Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Korowij Brod 3. Februar 1927.

Über die Reaktion zwischen Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff im Licht.

Von

E. Cremer.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 27.)

Einleitung.

Die Hemmung der photochemischen Chlorknallgasreaktion durch Sauerstoff wurde erstmalig von Chapman und MacMahon[1]) quantitativ untersucht. Sie fanden, dass die Geschwindigkeit der HCl-Bildung für das stöchometrische Chlorknallgas umgekehrt proportional der Sauerstoffkonzentration war.

Bodenstein und Dux[2]) variierten das Verhältnis Wasserstoff zu Chlor und fanden über ein grosses Konzentrationsintervall (bis zu einem Sauerstoffdruck von 22·5 mm) die Geschwindigkeitsformel

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{[Cl_2]^2}{[O_2]} \qquad \text{(I)}$$

bestätigt.

Die hier mitgeteilten Versuche sollten nun bezwecken, das Gesetz der Chlorwasserstoffbildung bei Gegenwart noch grösserer Sauerstoffmengen festzustellen.

Nach den Versuchen von Weigert[3]) war hierbei eine photosensibilisierte Wasserbildung zu erwarten, woraus für die Versuchsanordnung zwei Forderungen entsprangen. Es musste:

1. Die Bildung eines Kondensats vermieden,
2. der durch die Wasserbildung entstandene Verlust an Sauerstoff messend verfolgt werden können.

Kurz bevor diese Arbeit begonnen wurde, hatten M. C. C. und D. L. L. Chapman[4]) Versuche über den Einfluss von Sauerstoff auf die Chlorknallgasreaktion veröffentlicht. Doch gestattete ihre Methode nicht

[1]) Journ. Chem. Soc. London **95**, 959 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 297 (1913).
[3]) Ann. d. Physik **24**, 243 (1907).
[4]) Journ. Chem. Soc. London **123**, 3062 (1923).

eine eventuell stattfindende Wasserbildung und die dadurch hervorgerufene Änderung der Sauerstoffkonzentration festzustellen, so dass diese wesentliche Frage noch offen stand.

Die erwähnten Versuche von Bodenstein und Dux und diejenigen aus der Schule Chapman bildeten dann die hauptsächlichen experimentellen Unterlagen für eine zusammenfassende Theorie, die N. Thon 1926 in den „Fortschritten der Chemie, Physik und physikalischen Chemie“ [1]) veröffentlicht hat. Da ausserdem in dieser Arbeit alles bis dahin über die Chlorknallgasreaktion vorhandene Material so vorzüglich zusammengestellt ist, erübrigt es sich hier, auf den historischen Teil der Frage noch näher einzugehen, und ich darf bezüglich weiterer Literaturangaben auf die Thonsche Arbeit verweisen. Es gelingt Thon, „die verschiedenen, vielfach einander widersprechenden experimentellen Beobachtungen“ mit einer Formel zu befriedigen, welche lautet:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{k' [H_2][O_2] + k'' [Cl_2]}. \quad \text{(II)}$$

Es sei vorgreifend bemerkt, dass die hier publizierten Versuche sich auch befriedigend nach obiger Formel erklären lassen.

Leider konnte Thon durch eigenes Experiment die theoretisch gefundene Formel nicht verifizieren. Er fand vielmehr, wie aus seiner neuesten Abhandlung [2]) hervorgeht, ein Geschwindigkeitsgesetz von der Form

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 J_0 [Cl_2]^2 [H_2]}{\{[H_2] + k_2 [Cl_2]\} [O_2]}. \quad \text{(V)}$$

Formel (II) und (V) stehen in krassem Widerspruch.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, diese Diskrepanz zu erklären und beide Formeln als Spezialfälle aus demselben Schema abzuleiten.

Nachdem die vorliegende Arbeit bereits begonnen worden war (1925), veröffentlichten Norrish und Rideal [3]) quantitative Untersuchungen über die Bildungsgeschwindigkeit des Wassers in belichtetem chlorhaltigen Knallgas. Sie finden das Gesetz

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k [Cl_2][O_2]. \quad \text{(III)}$$

Wie Thon in seinen „Fortschritten“ (S. 56) zeigt, ist die von den Autoren gegebene Ableitung dieser Formel nicht mit den Annahmen

[1]) Herausgegeben von Prof. Dr. A. Eucken, Breslau. Band 18, Heft 11. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1926.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 327 (1926).

[3]) Journ. Chem. Soc. London **127**, 787 (1925).

verträglich, die für die Erklärung der Kinetik der Chlorwasserstoffbildung gemacht werden müssen.

Die Versuche von Norrish und Rideal sind mit den hier beschriebenen nicht direkt zu vergleichen, da dort mit intensiverem und etwas kurzwelligerem Licht gearbeitet worden ist. Es ist also vielleicht möglich, dass unter solchen Verhältnissen eine von der Chlorknallgasreaktion unabhängige Aktivierung des Sauerstoffs auftritt, wie sie Thon als „Ausweg" abgibt.

Unter den im nächsten Abschnitt näher zu beschreibenden Versuchsbedingungen konnte jedenfalls das Ridealsche Gesetz nicht bestätigt werden, sondern vielmehr ein anderes von der Form:

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k[Cl_2], \qquad \text{(IV)}$$

dessen theoretische Erklärung im Rahmen der Chlorknallgasreaktion keine Schwierigkeiten bietet.

Die Befürchtung, die Wasserbildung wäre so gross, dass sie im Verlaufe der Reaktion eine wesentliche Änderung der Sauerstoffkonzentration bedingen könnte, erwies sich als unbegründet. Die Versuche von Bodenstein und Dux und diejenigen von M. C. C. und D. L. L. Chapman bleiben daher im vollen Umfange gültig.

A. Experimenteller Teil.

a) Die erste Versuchsanordnung.

Ein möglichst konstant gehaltener Strom von Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff wurde durch eine Kette von einzelnen Gefässen geschickt, die durch etwa 12 cm lange Kapillaren von $^1/_2$ mm lichter Weite voneinander getrennt waren. Die Gefässe (sogenannte „Kaninchen") bestanden aus Borosilikatglas, hatten einen Durchmesser von 2 cm und eine ungefähre Länge von 10 cm. Wasserstoff und Sauerstoff wurden beide elektrolytisch hergestellt und ihr gegenseitiges Verhältnis aus den jeweiligen Stromstärken berechnet. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen und enthielt weniger als 1 % Luft. Die Gase wurden mit Schwefelsäure gewaschen. Fetthähne waren in den Zuleitungen völlig vermieden. Nachdem die „Kaninchen" längere Zeit mit dem Gasgemisch gespült worden waren, konnten sie durch vorsichtiges Abschmelzen der Kapillaren voneinander getrennt werden, was — bis auf einen Fall — ohne Explosion vor sich ging. Sie wurden in einem, von einem Wasserthermostaten umgebenen Hohlraum aus 50 cm Entfernung, unter Vorschaltung eines Bleiglases, mit einer 1000-

kerzigen Nitralampe belichtet. Nach gemessener Belichtungszeit konnten die „Kaninchen“ durch Abbrechen der Kapillaren unter Jodkaliumlösung geöffnet werden, wobei Chlor und Chlorwasserstoff von der Lösung absorbiert wurden.

Durch Auswägen des übrigbleibenden Gasvolumens war die Summe von Wasserstoff plus Sauerstoff zu ermitteln. Das freie Halogen wurde mit Thiosulfat, die Salzsäure mit Barytlauge titriert. Eine etwa gleichzeitig aufgetretene Wasserbildung hätte sich als Differenz der anfänglich vorhandenen und der nach der Belichtung bestimmten Mole Gas bemerkbar machen müssen. Eine solche Differenz wurde jedoch nicht gefunden. Die Grössenordnung der Wasserbildung lag also unter unseren Bedingungen innerhalb der Fehlergrenze der Analyse. Auch konnte, selbst bei starker Abkühlung, in den Gefässen kein sichtbarer Beschlag wahrgenommen werden.

Nach dieser Methode wurden drei Versuchsreihen angestellt. Die Füllungsdrucke betrugen (auf 0° reduziert):

Reihe I 293 mm Cl_2, 376 mm H_2, 83 mm O_2,
Reihe II 289 mm Cl_2, 347 mm H_2, 57·8 mm O_2,
Reihe III 317 mm Cl_2, 344 mm H_2, 34·3 mm O_2.

Die Ergebnisse der Versuche sind aus den Diagrammen 1 und 2 ersichtlich.

Fig. 1 gibt den Umsatz des Chlors mit der Zeit.

In Fig. 2 ist der Quotient $\frac{a}{a-x}$ in Abhängigkeit von der Belichtungszeit t aufgetragen. a bedeutet die Konzentration des Chlors am Anfang, $a-x$ die nach der Zeit t.

Das Bodenstein-Duxsche Gesetz verlangt nun, wie man aus der Integration von Formel (1) ersieht, eine lineare Abhängigkeit des $\frac{a}{a-x}$ von t. Diese Forderung ist auch, wie das Diagramm zeigt, bis auf die Abweichung des Anfangswertes (die Verlängerungen der Linien müssten die Ordinate genau bei 1 schneiden) erfüllt. Das Bodenstein-Duxsche Gesetz ist also auch auf die hier verwandte hohe Sauerstoffkonzentration noch in guter Annäherung anwendbar.

Zur Feststellung kleinerer Abweichungen von diesem Gesetz, also zur Bestimmung einer genauen Geschwindigkeitsformel, erwies sich die „Kaninchen“-Methode jedoch als unbrauchbar. Die einzeln berechneten Konstanten zeigten erhebliche Streuungen. Eine Mittelnahme aus sehr vielen Versuchspunkten hätte vielleicht zum Ziele führen können. Dieser

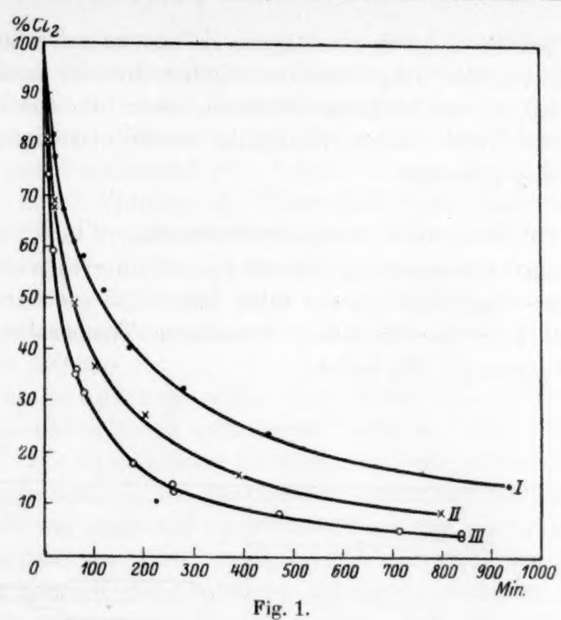

%Cl2
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Min.
I
II
III

Fig. 1.

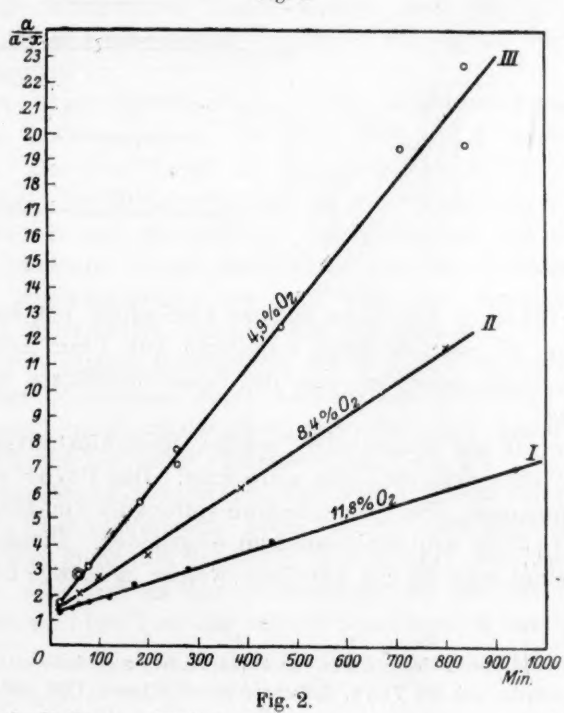

a/(a-x)
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Min.
III
II
I
4,9% O2
8,4% O2
11,8% O2

Fig. 2.

Weg wurde jedoch nicht eingeschlagen. Es war zu erwarten, dass ein Teil der Fehlerquellen ausgeschlossen werden konnte, wenn man die Reaktion, statt in verschiedenen Gefässen, stets in demselben Gefäss messen würde. Nach diesem Grundsatz wurde nun eine neue Versuchsanordnung getroffen.

b) Die zweite Versuchsanordnung. (Fig. 3.)

Der Reaktionsraum (*R*) bestand aus einem zylindrischen Gefäss aus Thüringer Glas von etwa 1 Liter Inhalt (25 cm Länge, 3·5 cm Radius), das sich zur Erhaltung konstanter Temperatur in einem grösseren Wassertrog (*W*) befand.

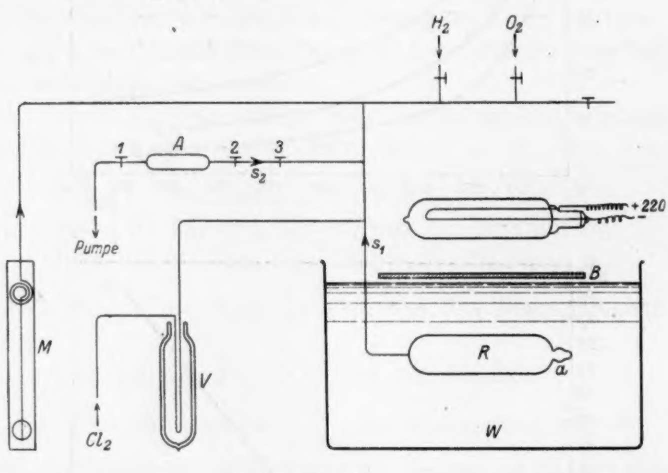


Fig. 3.

Die Zuführung der Gase und die Verbindung mit dem Quarzmanometer (*M*) geschah durch Kapillaren von 1 mm lichter Weite, deren Rauminhalt gegenüber dem des Reaktionsgefässes zu vernachlässigen war.

Sauerstoff und Wasserstoff wurden durch Elektrolyse von *KOH* erzeugt und über Schwefelsäure getrocknet. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen, über Schwefelsäure getrocknet und über das Ausfrierventil (*V*) in den Reaktionsraum eingelassen. Dieses Ventil bestand aus einer sehr dünnen Kapillare, welche in flüssige Luft getaucht wurde[1]).

[1]) Die nähere Beschreibung dieses von Herrn Professor Bodenstein angegebenen Verschlusses befindet sich bei Thon, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 332 (1926).

Die zum Analysengefäss (A) und zu den Wasserstoff- und Sauerstoffbehältern führenden Leitungen waren durch gefettete Hähne abgeschlossen. Damit keine Verunreinigungen von den Hähnen in das Reaktionsgemisch diffundieren konnten, waren die Hähne durch lange Strecken von Kapillarrohr vom Reaktionsraum getrennt und wurden vor allem durch Vorlage von Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-„Puffern“ nach Möglichkeit vor der Berührung mit Chlor geschützt.

Das Analysengefäss diente dazu, Proben der Gasmischung entnehmen zu können. Es war durch einen Schliff (s_2) abnehmbar. Verwendet wurden Analysengefässe von drei verschiedenen Grössen, etwa 30, 50 und 100 cm³.

Für die Belichtung wurde eine 1000kerzige Soffittenlampe benutzt, deren Faden 20 cm vom oberen Rande des Reaktionsgefässes entfernt war. Die kurzwelligere Strahlung ($\lambda < 405$) wurde durch ein Bleiglas (B) absorbiert, da bei der ziemlich beträchtlichen Tiefe des Reaktionsraumes nur dann die absorbierte Strahlung proportional der eingestrahlten gesetzt werden konnte, wenn ein Spektralbereich verwendet wurde, in welchem die Absorption des Chlors gering ist. In dem hier in Betracht kommenden Gebiet werden nach den Messungen von Harteck[1]) von 1 cm Cl_2 vom Drucke 440 mm Hg nur 3·6 % der Strahlung absorbiert.

Die Analyse der Gasproben wurde folgendermassen ausgeführt: Man liess das Gasgemisch von etwa 10%iger Jodkaliumlösung absorbieren. Das vom freien Cl_2 ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat titriert. Die Bestimmung des HCl war auf doppelte Weise möglich.

1. Indirekt aus der Differenz des anfänglich und des nach der Zeit t vorhandenen Chlors (ersteres war aus den Füllungsbedingungen und den Druckmessungen vor und nach den einzelnen Analysenabnahmen zu ermitteln, letzteres aus der Titration).

2. Durch direkte Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionen entweder (nach Entfernung der Kohlensäure durch Kochen) mit Barytlauge (in den Versuchsreihen 1 bis 6 angewendete Methode) oder durch die „Jodatmethode“ [2]) mit Thiosulfat (Versuchsreihe 7 bis 10).

Die direkten und indirekten Methoden ergaben untereinander befriedigende Übereinstimmung. Bereits einige Vorversuche (Reihe 1 bis 3) ergaben, dass unter den gewählten Bedingungen die Wasserbildung so gross war, dass sich an den Gefässwänden ein deutlich sichtbarer Beschlag bildete. Um nun ein solches Kondensat wässeriger Salzsäure

[1]) Diss., Berlin 1926. Im Verlage des Verfassers gedruckt. Wien 1926.

[2]) Vgl. Padelt, Diss., S. 9. Berlin 1925.

zu vermeiden und die durch Wasserbildung entstandene Druckabnahme messen zu können, wurde Phosphorpentoxyd in den Reaktionsraum gebracht, eine Methode, deren sich auch Norrish und Rideal[1]) bedienten. Die Einfüllung von frisch sublimiertem P_2O_5 geschah möglichst schnell durch den Ansatz a, der sofort danach zugeschmolzen wurde. Das Reaktionsgefäss liess sich zu diesem Zweck bei s_1 durch einen ungefetteten, äusserlich mit Picein gedichteten Schliff abnehmen. Eine Füllung hielt etwa drei bis vier Versuchsreihen aus; so ist für die Reihen 4 bis 6 und 7 bis 10 je einmal gefüllt worden.

Vor Beginn einer Versuchsreihe musste das Reaktionsgefäss natürlich mehrmals mit einem der drei Gase — am zweckmässigsten mit Wasserstoff — gespült werden. Das Auspumpen des Gases geschah auf dem Wege über das Analysengefäss mittels einer Wasserstrahlpumpe. War die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft, dann wurden die einzelnen Gase eingefüllt und die entsprechenden Drucke am Quarzmanometer abgelesen. Zur besseren Durchmischung der Gase wurde ein Temperaturgefälle im Gefäss durch einseitige äussere Kühlung hergestellt. Dann wurde das Analysengefäss durch Öffnen von Hahn *1* und *2* evakuiert und durch Schliessen von *1* und Öffnen von *3* eine Gasprobe entnommen.

Wenn die Analyse dieser Probe die aus den Füllungsdaten geforderte Zusammensetzung ergab, konnte mit den Versuchen begonnen werden.

Es wurde in folgender Reihenfolge gearbeitet:

1. Zeitmessung; Einschalten der Lampe. 2. Zeitmessung; Ausschalten der Lampe. 3. Bestimmung der Trogtemperatur. 4. Druckablesung. 5. Analysenabnahme. 6. Druckablesung. 7. Wie 1. und so fort.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Die Nummern der Versuchsreihen beziehen sich auf die zeitliche Reihenfolge; die tabellarische Ordnung erfolgte nach steigendem Sauerstoffgehalt des Gemisches. Es sind nicht die direkten Analysenzahlen gegeben, sondern die für die einzelnen Gase daraus berechneten Drucke in Millimeter Quecksilber, reduziert auf 0°.

Erklärung zu Tabelle 1.

N bedeutet Nummer des Versuchs, Δt Dauer der Belichtung in Minuten. Unter P sind die Gesamtdrucke (bei mittleren Versuchsbedingungen: 12·5° Trog, 20° Quecksilber) unter Cl_2 und H_2 die Partial-

[1]) Loc. cit.

Tabelle 1.

N	Δt	P	Δp	Cl_2	$\overline{Cl_2}$	H_2	$\overline{H_2}$	O_2	$k_D 10^4$	$k_C 10^5$	$k_R 10^6$	$k_W 10^4$
						Versuchsreihe Nr. 6.						
I	10	735·6 734·4	1·2	291·0 184·9	238	385·5 279·4	332	24·5	(46)	(22·7)	21	5·0
II	20	668·7 667·0	1·7	168·4 114·2	141	254·5 200·0	227	22·2	30	14·4	18	6·4
III	40	632·4 630·7	1·7	108·3 67·4	87·8	189·8 158·2	174	21·0	28	12·6	23	4·6
IV	60	598·3 595·4	—	63·85 38·22	51·0	150·0 113·8	132	19·8	33	12·8		
V	60	565·8 563·6	—	36·31 26·58	31·4	108·2 98·5	103	18·7	31	11·1		
									Mittel:	12·7	—	5·3
						Versuchsreihe Nr. 4.						
I	15	742·7 740·1	2·6	286·4 183·3	235	385·8 282·7	334	36·0	(45)	(17·6)	20	6·8
II	30	679·5 678·1	1·4	168·3 110·4	139	259·4 201·7	235	32·6	32	12·3	10	3·4
III	60	643·2 640·4	2·8	105·4 61·25	83·3	191·4 147·4	169	29·9	32	11·5	19	5·6
IV	90	609·0 605·3	3·7	58·22 34·51	46·3	139·7 106·5	123	27·7	34	11·4	32	8·9
									Mittel:	11·7	—	6·1
						Versuchsreihe Nr. 10.						
I	15	569·0 567·4	1·6	217·8 153·9	186	285·9 222·0	254	37·8	47	18·5	16	5·7
II	20	539·8 537·6	—	146·5 110?	128	209·3 175·2	192	36·3	40	15·8		
III	25	510·1 489·7	—	104·4 82·6	93	166·3 154·8	160	33·8	34	12·6		
IV	30	452·9 450·8	—	76·40 57·77	67·1	113·3 115·5	114	31·2	43	14·0		
V	40	413·0 411·1	—	52·91 39·87	41·4	105·8 92·9	99·4	28·7	44	15·0		
									Mittel:	15·1	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

N	Δt	P	Δp	Cl_2	$\overline{Cl_2}$	H_2	$\overline{H_2}$	O_2	$k_D 10^4$	$k_C 10^5$	$k_R 10^6$	$k_W 10^4$
Versuchsreihe Nr. 8.												
I	10	761·9 761·1	0·8	263·2 207·9	236	369·5 314·2	342	47·0	49	17·0	7·2	3·4
II	15	669·4 668·0	1·4	198·3 156·9	178	299·6 247·3	273	44·5	39	13·5	12	5·2
III	15	624·5 623·0	1·5	146·8 120·7	134	231·5 206·2	219	41·1	40	13·5	18	7·5
IV	20	567·7 566·7	1·0	110·0 90·4	100	188·0 168·8	178	37·0	36	12·7	14	5·0
V	25	530·2 529·1	1·1	84·65 66·32	75·5	158·1 144·8	151	34·2	44	15·2	17	5·8
VI	30	493·8 492·8	1·0	61·94 49·40	55·7	135·4 117·7	126	31·4	44	15·0	19	5·9
VII	50	456·5 455·0	1·5	45·80 33·34	39·6	109·0 65·9	87·4	28·4	45	16·2	27	7·6
									Mittel:	14·7	—	5·8
Versuchsreihe Nr. 5.												
I	15	748·7 746·5	2·2	302·7 212·9	258	341·6 251·8	297	70·0	(63)	(20·4)	8·6	5·7
II	30	708·5 704·8	3·7	202·0 154·7	178	238·4 185·4	212	65·3	32	10·5	3·3	6·9
III	60	642·7 638·5	4·2	141·0 92·02	117	169·1 123·8	146	57·8	35	11·8	9·9	6·0
IV	120	606·3 601·7	4·6	87·40 52·79	70	117·8 94·6	106	53·3	31	9·5	11·0	6·3
V	180	571·6 568·6	3·0	50·17 29·14	39·6	89·8 59·7	74·8	49·5	37	11·4	7·7	4·2
									Mittel:	10·8	—	5·8
Versuchsreihe Nr. 7.												
I	10	579·5 578·5	1·0	212·1 180·5	196	269·8 238·2	254	73·1	63	19·2	7·0	5·1
II	15	546·0 544·8	1·2	170·2 140·6	150	224·9 193·8	209	68·5	56	17·1	7·7	5·3

Tabelle 1 (Fortsetzung).

N	Δt	P	Δp	Cl_2	$\overline{Cl}_2$	H_2	$\overline{H}_2$	O_2	$k_D 10^4$	$k_C 10^5$	$k_R 10^6$	$k_W 10^4$
					Versuchsreihe Nr. 7 (Fortsetzung).							
III	20	514·6 513·3	1·3	132·9 109·3	121	183·2 159·5	171	64·3	52	16·0	8·3	5·4
IV	30	490·7 488·8	1·9	104·6 83·2	94	152·7 131·2	142	60·7	49	15·1	10·9	6·7
V	40	468·0 467·0	1·0	79·75 61·9	70·8	126·0 108·1	117	57·8	52	15·7	6·0	3·6
VI	50	437·1 435·3	1·4	57·9 43·8	50·8	101·2 88·0	94·6	53·5	58	17·3	10·0	5·5
VII	60	408·0 406·0	2·0	41·09 33·55	37·3	82·5 75·5	79·0	49·4	45	13·2	17·5	8·8
VIII	90	380·0 378·2	1·8	31·52 23·60	27·5	70·9 63·2	67·0	45·5	53	15·3	15·4	7·3
									Mittel:	16·1	—	6·0
					Versuchsreihe Nr. 9.							
I	10	704·5 703·6	0·9	219·7 202·0	211	285·6 267·9	277	166·4	66	16·2	2·6	4·3
II	15	672·0 671·0	1·0	192·8 172·3	182	255·8 235·6	246	158·9	65	16·1	2·3	3·7
III	20	619·5 617·7	1·8	159·2 141·1	150	217·2 199·1	208	146·2	59	14·7	4·1	6·0
IV	30	572·7 569·7	2·5	130·6 112·1	121	184·3 165·6	175	134·4	56	14·1	5·1	6·9
V	40	532·8 530·1	2·7	104·8 86·7	95·8	154·8 137·4	146	124·5	62	15·7	5·7	6·8
VI	110	492·6 487·9	4·7	80·66 55·12	67·9	127·8 101·8	115	113·8	57	14·3	4·6	6·3
VII	180	447·5 442·7	4·8	50·80 32·96	41·9	94·0 80·4	87·2	103·1	58	14·3	6·2	6·4
									Mittel:	15·1	—	5·8

drucke der betreffenden Gase (reduziert auf 0°) vor und nach der Belichtung gegeben, unter $\overline{Cl}_2$ und $\overline{H}_2$ die entsprechenden Mittelwerte. Δp ist die der Wasserbildung zukommende Druckabnahme. Der aus dieser

zu berechnende Gasverlust ist bei den unter O_2 angegebenen Sauerstoffdrucken berücksichtigt, während bei den Wasserstoffdrucken diese Korrektur unterblieben ist.

An den Stellen, an denen die Eintragung des Δp fehlt, trat durch anderweitige Störungen auch im Dunkeln eine messbare Druckabnahme auf. Die Differenz der abgelesenen Drucke kann daher nicht zur Berechnung der Wasserbildung verwendet werden.

Die letzten Kolumnen geben die „Konstanten" der Gleichungen

$$\frac{[Cl_2]_A - [Cl_2]_E}{\Delta t} = + \frac{d[2HCl]}{dt} = k_D \frac{[Cl_2]^2}{[O_2]} \quad \text{(Bodenstein und Dux)} \quad (1)$$

$$\frac{[Cl_2]_A - [Cl_2]_E}{\Delta t} = + \frac{d[2HCl]}{dt} = k_C \frac{[Cl_2]^2 [H_2]}{[Cl_2] + 0{\cdot}02 [H_2][O_2]} \quad \text{(Cremer)} \quad (2)$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = + \frac{3d[2H_2O]}{dt} = k_R [Cl_2][O_2] \quad \text{(Norrish u. Rideal)} \quad (3)$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = + \frac{3d[2H_2O]}{dt} = k_W [Cl_2] \quad \text{(Cremer).} \quad (4)$$

Diskussion der Resultate.

Die Spalte k_D zeigt, dass hier für die Chlorwasserstoffbildung mit grösserer Genauigkeit als bei der „Kaninchen"-Methode die Bodenstein-Duxsche Gleichung erfüllt ist, solange man den Sauerstoff nicht zu stark verändert. Die k_D sind innerhalb einer Reihe gut konstant, mit Ausnahme der ersten, die fast stets zu hoch ist. Eine Erklärung dieser auch sonst vielfach beobachteten Tatsache[1]) kann hier noch nicht gegeben werden, doch sieht man deutlich, dass es sich nicht etwa um einen Gang handelt, sondern um ein ganz anormales Verhalten der ersten Konstante. Ist diese Abweichung des ersten Wertes grösser als jede sonst in der Reihe vorkommende Streuung, so erscheint es sinnvoll, die erste Konstante bei der Mittelnahme zu vernachlässigen, was in Tabelle 1 durch Einklammern der betreffenden Werte angedeutet ist. Von Versuchsreihe zu Versuchsreihe sind die k_D nicht konstant, sondern zeigen vielmehr einen deutlich steigenden Gang mit steigendem Sauerstoffdruck. Dieser Gang lässt sich beseitigen, wenn man die Formel (2) anwendet, das heisst

$$k_D \text{ mit } \frac{[Cl_2]}{[H_2][O_2]} + k'$$

---

[1]) Vgl. Bodenstein und Dux (loc. cit.), Kornfeld und Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 242 (1925).

multipliziert. Für k' ergibt sich der empirische Wert 0·02 ($\pm$ 0·005). So erhält man k_C. Nun ist die Konstanz nicht nur innerhalb des Versuches, sondern auch von Serie zu Serie gut gewahrt. Die Mittel der k_C ergeben:

Tabelle 2.

Versuchsreihe Nr.	k_C (Mittel)
4	11·7
5	10·8
6	12·7
7	16·1
8	14·7
9	15·1
10	15·1

Wie man sieht, lassen sich die Resultate in zwei Gruppen ordnen, von denen jede in sich übereinstimmende Werte enthält. Die Abweichung der beiden Gruppen voneinander ist jedoch etwas grösser als der mittlere Fehler der Methode. Der Unterschied, der experimentell zwischen beiden Gruppen besteht, ist der, dass verschiedene Phosphorpentoxydfüllungen verwendet wurden. Dies lässt darauf schliessen, dass die Reaktion gegen Einflüsse der Grenzflächen sehr empfindlich ist. Auf diesen Punkt soll im theoretischen Teil noch eingegangen werden.

Neben der Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffes gestattet unsere Methode auch eine Messung der Wasserbildungsgeschwindigkeit aus der Druckabnahme. Allerdings ist der mittlere Fehler dieser Messung prozentual ziemlich hoch, da die in Betracht kommenden Druckdifferenzen meist nur 1—2 mm betragen und die Druckablesungen (unter Berücksichtigung sämtlicher Fehlerquellen) bis zu 0·5 mm falsch sein können. Da diese Genauigkeit aber für unsere ursprünglichen Zwecke vollkommen ausreichend war (indem die Messung ja nur eine Kontrolle über die Sauerstoffabnahme geben sollte), wurde keine besondere Sorgfalt darauf verwendet, die Methode zu verbessern, was an sich wohl möglich gewesen wäre. Den Versuchen von Norrish und Rideal, bei denen eine viel grössere Wasserbildung stattfand, käme also eigentlich eine höhere Messgenauigkeit zu. Doch hätten auch unsere Messungen wenigstens grössenordnungsmässig denselben Befund ergeben müssen. Ein Blick auf die Tabelle lehrt aber, dass dies keineswegs der Fall ist. In der Spalte k_R befindet sich die nach Rideal (Formel (3)) berechnete Konstante. Es zeigt sich deutlich

ein fallender Gang im Sinne des steigenden Sauerstoffes. Die Mittel der einzelnen Reihen ergeben 35, 20, 16, 10, 8, $4 \cdot 10^{-6}$.

Macht man also — wie Norrish und Rideal — die zweifellos berechtigte Annahme, dass die Druckabnahme ganz und ausschliesslich der Wasserbildung zuzuschreiben sei, so gibt die Rideal-Gleichung für unsere Versuche den Reaktionsverlauf auch nicht annähernd wieder. Wendet man jedoch die Gleichung (4)

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_W\,[Cl_2]$$

an, so erhält man innerhalb der oben angedeuteten Fehlergrenzen völlig befriedigende Konstanten, wie die Spalte k_W zeigt. Ein kleiner, über die Streufehler hinaus erkennbarer Gang liegt in der von der Theorie verlangten Richtung. Dies klarzulegen, ist Aufgabe des theoretischen Teiles.

Bestimmung der Quantenausbeute.

Um einen Anhaltspunkt über die Grösse der Lichtabsorption unter unseren Versuchsbedingungen zu haben, wurde nach Entfernung von P_2O_5 das Gefäss mit einem Gemisch von Chlor, Sauerstoff und Ozon geeicht. Der chlorsensibilisierte Ozonzerfall ist, wie wir aus der Arbeit von Bonhoeffer[1]) wissen, eine Reaktion, die mit der Ausbeute von zwei Molekülen Umsatz pro Quant verläuft. Der Ozonzerfall lässt sich durch die Druckzunahme messen, und man hat so die Möglichkeit, die unter unseren Bedingungen vom Chlor absorbierten Quanten direkt zu bestimmen. Das Chlorventil (V) erwies sich allerdings für den Ozonversuch als unbrauchbar, da sich dabei Ozon in der Kapillare kondensierte. Es musste daher das Chlor durch einen gefetteten Hahn eingelassen werden, was jedoch für diesen Versuch ohne Belang sein dürfte. Im Dunkeln war keine messbare Druckzunahme vorhanden. Unter denselben Belichtungsverhältnissen wie bei den HCl-Versuchen betrug sie bei 154 mm Chlor 3 mm pro Stunde, was einem Umsatz von 6 mm Ozon entspricht. Es berechnet sich daraus eine Absorption von rund 10^{16} Quanten pro Millimeter Chlor in der Minute.

B. Theoretischer Teil.

I. Aufstellung des Schemas.

Die Chlorwasserstoffbildung im Licht ist eine Kettenreaktion. Nur durch die Annahme einer Kette von Teilreaktionen, die dem primären Absorptionsvorgange folgen, lässt sich die erhebliche Überschreitung

[1]) Zeitschr. f. Physik 13, 94 (1913).

des Einsteinschen Äquivalentgesetzes und die Form der Geschwindigkeitsgleichung deuten. Weigert und Kellermann[1]) haben überdies das Auftreten einer solchen Kette im belichteten Chlorknallgas sichtbar machen können und so dieser Hypothese eine ausgezeichnete experimentelle Bestätigung gegeben. Den ersten Kettenmechanismus stellte Bodenstein[2]) im Jahre 1913 auf. Aus der seither entstandenen Chlorknallgas-Literatur lässt sich ersehen, dass sehr viele verschiedene Schemata inzwischen vorgeschlagen und wieder verworfen worden sind. Bis in die jüngste Zeit ist noch keine Einigung über diesen Punkt erzielt worden. Noch auf der Tagung der Faraday Society 1926 konnte mit Recht in bezug auf die Chlorknallgasreaktion das Wort ausgesprochen werden: „Jeder (Autor) hat seinen eigenen Mechanismus.“

Der Grund für die geringe Lebensdauer einer Chlorknallgastheorie war ein zweifacher:

Erstens führten neue Versuche auf dem Gebiete zu neuen kinetischen Tatsachen, sodass die alten Mechanismen entsprechend verändert werden mussten, um den experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetzen zu genügen.

Zweitens aber entstanden Einwände gegen die Formulierung der intermediär auftretenden Zwischenkörper. So musste z. B. das von Bodenstein ursprünglich in die Kette eingeführte „freie Elektron“ aufgegeben werden und auch gegen die Atomkette von Nernst[3]) bei der der Mechanismus über *Cl*- und *H*-Atome läuft, sind von Thon[4]) wesentliche Bedenken geäussert worden. Bei späteren Formulierungen nahm man dann ein durch Aufnahme eines Quants besonders energiereiches Chlormolekül als Zwischenkörper an. Doch auch dieses muss nach den neuesten Ergebnissen der Physik wieder verworfen werden, da Kuhn[5]) und Franck[6]) zeigen konnten, dass das Chlormolekül sofort nach Absorption eines Quants dissoziiert, und zwar in ein optisch angeregtes und in ein unangeregtes Atom.

Vor der ersteren der oben erwähnten Gefahren kann man sich natürlich nicht schützen. Doch hat sich das Versuchsmaterial in den letzten Jahren so vermehrt, dass man es wohl wagen darf, auf das nunmehr vorhandene eine Theorie zu basieren.

[1]) Preuss. Akad. Math. Phys. (1922) S. 315; Zeitschr. f. Elektrochemie. **28**, 456 (1922); Zeitschr. f. physik. Chemie. **107**, 1 (1923).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie. **85**, 297 (1913).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 335 (1918).

[4]) Vgl. Thon „Fortschritte“ S. 87.

[5]) Kuhn, Zeitschr. f. Physik **35**, 490 (1926).

[6]) J. Franck, Zeitschr. f. physik. Chemie **120**, 144 (1926); Trans. Far. Soc. **21**.

Was zweitens die Frage der Zwischenkörper betrifft, so ist es klar, dass wir allein auf Grund der kinetischen Tatsachen nie etwas über den Zwischenkörper selbst aussagen können, sondern nur darüber, nach welchen Gesetzen ein solcher sich bildet oder wieder zerfällt. Wir können diese Zwischenkörper ganz allgemein als A, B, C usw. bezeichnen, doch muss natürlich gefordert werden, dass physikalisch mögliche Gebilde gedacht werden können, die sich wie A, B, C usw. verhalten.

Da es aber anschaulicher ist, mit definierten Gebilden zu operieren, wollen wir zunächst chemisch formulierte Zwischenkörper einführen. Wir benutzen z. B. das nach Kuhn und Franck beim Absorptionsvorgang entstehende angeregte Chloratom als Zwischenprodukt. Indem wir also annehmen, dass sich das unangeregte Atom nicht an der Reaktion beteiligt, gehen wir gleichzeitig einer grossen Zahl von Einwänden aus dem Wege, die gegen die gewöhnliche „Atomkette" erhoben worden sind[1]).

Die zur HCl-Bildung führenden Reaktionen seien folgende:

Schema I.

1) $Cl_2 + h\nu = Cl^a + Cl,$

2) $Cl^a + Cl_2 = Cl_3^a,$

3) $Cl_3^a + H_2 = 2HCl + Cl^a,$

4) $Cl^a + O_2 = O_2^a + Cl,$

5) $Cl_3^a + O_2 = O_2^a + Cl_2 + Cl,$

6) $Cl_3^a = Cl_2 + Cl,$

9) $Cl^a = Cl$

Dieses Schema scheint zunächst nur aus symmetrischen Bedürfnissen heraus aufgebaut zu sein:

Wir haben zwei aktive Zwischenkörper (wie sie zur Ableitung des Chlorquadratgesetzes notwendig sind), von denen jeder entweder in der Richtung der Chlorwasserstoffbildung weiter reagiert (2 und 3), oder von Sauerstoff desaktiviert wird (4 und 5), oder aber spontan abklingt (6 und 9).

Für die Wasserbildung wollen wir als erste Stufe die Reaktionen 4 und 5 annehmen, die zur Hemmung der Chlorknallgasreaktion durch Sauerstoff führen. Das hierbei entstehende O_2^a reagiere dann weiter nach

7) $$O_2^a + 2H_2 = 2H_2O.$$

Diese Reaktion kann selbstverständlich auch als über H_2O_2 gehend gedacht werden, was für die formelle Ableitung ohne Belang ist.

1) Vgl. Thon „Fortschritte" S. 40.

Dass das nach 4 entstehende aktive Sauerstoffprodukt mit dem nach 5 entstehenden identisch sei, ist zunächst eine willkürliche Annahme, die aber, solange sie nicht experimentell widerlegt ist, gemacht werden darf. Welche Form oder Verbindung des Sauerstoffs wir in dem O_2^a vor uns haben, bleibt vorläufig völlig unbestimmt.

Man könnte bei den Reaktionen 4 und 5 an eine blosse Energieübertragung im Sinne der Franck-Carioschen Wasserstoffaktivierung durch Quecksilberdampf denken, doch ist es fraglich, ob die sehr kleine Energie des Cl^a (1, 2 Cal.) vom Sauerstoffmolekül aufgenommen werden und dieses zur Reaktion befähigen kann. Das Analogon zum Franck-Carioschen[1]) Versuch wäre dann vollständig, wenn die Vorstellung noch erlaubt wäre, dass durch Übernahme eines Quants eine angeregte Chlormolekel entstünde. Bei dem über Atome laufenden Mechanismus kann man sich aber natürlich auch durch Annahme eines reaktiven Zwischenproduktes helfen, welches in unserem Falle beim Zusammenstoss von Cl^a bezw. Cl_3^a und O_2 entstehen würde.

Das oben aufgestellte Schema wird durch Fig. 4 veranschaulicht. In diesem „Bildschema" sind die in den Gleichungen mit Cl^a, O_2^a und Cl_3^a bezeichneten Produkte nur allgemein als A, B und C formuliert.

Fig. 4.

A ist also der durch Absorption gebildete, B der zur Wasserbildung, C der zur HCl-Bildung führende Zwischenkörper. Die Pfeile deuten an, auf welche Weise die Körper entstehen oder weiter reagieren können. Man kann natürlich auch C als primär gebildeten Körper auffassen (z. B. Nernst-Kette). Das würde an den aus dem Schema zu folgernden Gesetzmässigkeiten nichts ändern.

Dass die Vorgänge im belichteten Chlorknallgas nach diesem Schema verlaufen, ist hier zunächst als Behauptung hingestellt. Der Beweis soll in den nächsten Abschnitten geführt werden. Er wird darin bestehen, dass sich die von den verschiedensten Autoren gefundenen, einander bisher vielfach widersprechenden Geschwindigkeitsgesetze auf diese Weise ableiten lassen und dass auch alle Konsequenzen, die sich aus diesem Schema bezüglich der Quantenausbeute und des

[1]) Zeitschr. f. Physik 11, 161 (1922).

Mengenverhältnisses von Chlorwasserstoff zu Wasser ergeben, mit den Erfahrungen in Einklang stehen.

Die Berücksichtigung sämtlicher Gleichungen des obigen Schemas ergibt ziemlich komplizierte Ausdrücke für die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoff- und Wasserbildung. Es sind aber nie alle acht Reaktionen gleichzeitig zu berücksichtigen. Die im wesentlichen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen sind 1, 2, 3 und 4. Aus ihnen ergibt sich ohne jede Vernachlässigung des Bodenstein-Duxsche Gesetz:

$$\frac{d[2HCl]}{dt} = \frac{Jo\,k_1\,k_2\,[Cl_2]^2}{k_4\,[O_2]}$$

und für die Wasserbildung unter Mitberücksichtigung von 7:

$$\frac{d[2H_2O]}{dt} = Jo\,k_1\,[Cl_2].$$

Wir wollen die zur Ableitung dieser Gleichungen benutzten Reaktionen als „Hauptreaktionen" bezeichnen, (5), (6) und (9) dagegen als „Nebenreaktionen", da diese eine mehr sekundäre Rolle spielen. Sie bewirken meistens nur eine kleine Korrektur der obigen Gleichungen und führen nur in extremen Fällen zu bemerkenswerten Änderungen des Geschwindigkeitsgesetzes.

Wir werden im folgenden auf drei Fälle näher eingehen. Es sind diejenigen, die bisher experimentell realisiert worden sind:

1. Die Nebenreaktion 6 ist massgebend gegenüber 5 und 9 (Versuche der Schule Chapman und die hier beschriebenen).
2. Die Nebenreaktion 5 ist massgebend gegenüber 6 und 9 (Versuche von Thon mit mehr als 0,2 mm Sauerstoff).
3. Die Nebenreaktionen 5 und 9 sind massgebend gegenüber 6 (Versuche von Thon mit weniger als 0,2 mm Sauerstoff).

II. Rechtfertigung des Schemas.

1. Fall: 6 ist die massgebende Nebenreaktion.

Nimmt man ausser den Hauptreaktionen 1, 2, 3, 4 noch die Nebenreaktion

$$6) \qquad Cl_3^a = Cl_2 + Cl$$

an, so errechnet sich für die Chlorwasserstoffbildung die Geschwindigkeitsformel:

$$\frac{d[2HCl]}{dt} = \frac{J_0\,k_1\,k_2\,k_3\,[Cl_2]^2[H_2]}{k_2 k_6\,[Cl_2] + k_3 k_4\,[H_2][O_2] + k_4 k_6\,[O_2]}. \qquad (6)$$

Diese ist von der nach Teil A experimentell bestätigten Gleichung (2) um das Glied $k_4\,k_6\,[O_2]$ verschieden. Der Unterschied ist aber ohne

Bedeutung. Dass das letzte Glied des Nenners auch bei erheblichen Sauerstoffdrucken tatsächlich eine zu vernachlässigende Grössenordnung besitzt, wird später (S. 306) bewiesen werden, wenn wir auf andere Weise Anhaltspunkte über die relative Grösse der Konstanten gewonnen haben werden.

Durch eine kleine Umformung von (6) erhält man:

$$\frac{(d[2\,HCl])[O_2]}{dt[Cl_2]^2} = \frac{J_0 k_1 k_3}{k_6} \cdot \frac{1}{\frac{[Cl_2]}{[H_2][O_2]} + \frac{k_3 k_4}{k_2 k_6}}. \tag{6a}$$

Auf der linken Seite steht nun der Ausdruck für die Konstante nach **Bodenstein** und **Dux** (k_D).

Es ist also: $$k_D\left(\frac{[Cl_2]}{[H_2][O_2]} + \frac{k_3 k_4}{k_2 k_6}\right) = k_C \tag{6b}$$

und nach S. 297: $$\frac{k_3 k_4}{k_2 k_6} = k' = 0{\cdot}02. \tag{6c}$$

Für die Wasserbildung erhält man unter Berücksichtigung von 1, 2, 3, 4, 6 und 7:

$$\frac{d[2\,H_2O]}{dt} = \frac{J_0 k_1 [Cl_2]\,(k_3 k_4 [H_2][O_2] + k_4 k_6 [O_2])}{k_2 k_6 [Cl_2] + k_3 k_4 [H_2][O_2] + k_4 k_6 [O_2]}. \tag{7}$$

Unter denselben Vernachlässigungen wie oben erhält man:

$$\frac{d[2\,H_2O]}{dt[Cl_2]} = \frac{J_0 k_1 k_3 k_4}{k_2 k_6} \cdot \frac{1}{\frac{[Cl_2]}{[H_2][O_2]} + \frac{k_3 k_4}{k_2 k_6}}. \tag{7a}$$

Auf der linken Seite steht der in Tabelle 1 als k_W definierte Ausdruck. Es ist also

$$\frac{J_0 k_2 k_3 k_4}{k_2 k_6} = k'_W = k_W\left(\frac{[Cl_2]}{[H_2][O_2]} + 0{\cdot}02\right). \tag{7b}$$

Für die Konstante k_W würde sich daraus folgendes Verhalten ergeben:

1. Innerhalb einer Reihe müsste, da in der Regel der Quotient $\frac{[Cl_2]}{[H_2][O_2]}$ etwas sinkt, die Konstante steigen, doch ist dieser Effekt kleiner als die Versuchsfehler. Dass man trotzdem stets auffallend niedrige erste Konstanten findet, dürfte wohl einen experimentellen Grund haben und vermutlich den, dass während der kurzen Anfangszeiten (Δt) das gebildete Wasser nicht vollständig absorbiert werden kann.

2. Von Reihe zu Reihe müsste ein dem k_D ganz analoger Gang mit dem Sauerstoff konstatiert werden können.

Die Mittelwerte der ganzen Serien eignen sich nicht gut zum Vergleich, da sie sich über verschieden grosse Konzentrationsintervalle erstrecken und auch durch die zu niedrigen Anfangswerte gefälscht sind. Betrachtet man nur solche Werte, bei denen das Verhältnis $[H_2]:[Cl_2]$ annähernd konstant ist (mit Ausschluss der ersten), so lässt sich auch bei den k_W ein steigender Gang mit dem Sauerstoff erkennen, doch bleibt er hinter dem Anstieg des k_D zurück.

An Hand des vorliegenden Materials lässt sich jedoch nicht entscheiden, ob wir es hier mit einer Versuchsungenauigkeit oder aber mit einer kinetisch begründeten Gesetzmässigkeit zu tun haben.

Die Wasserbildung könnte, auch wenn wir als erste Stufe die Hemmungsreaktion ansehen, natürlich noch nach anderen Gesetzen verlaufen.

Der aktive Zwischenkörper O_2^a könnte z. B. noch anders als nur unter Wasserbildung reagieren, doch hätte die Diskussion etwa möglicher Nebenreaktionen hier keinen Zweck, da es über die Leistungsfähigkeit der Methode hinausginge, die dadurch bedingten Abweichungen vom Geschwindigkeitsgesetz zu prüfen. Nur der einfache Fall, dass O_2^a eine spontane Abklingung erleidet, sei hier noch besprochen. Unter Berücksichtigung der Reaktionen 1, 2, 3, 4, 6, 7 und

8) $$O_2^a = O_2$$

erhält man dann:

$$\frac{d[2H_2O]}{dt} = \frac{J_0 k_1 k_7 [H_2][Cl_2](k_2 k_4 [H_2] + k_4 k_6)}{(k_7[H_2] + k_8)(k_2 k_6 [Cl_2] + k_3 k_4 [H_2][O_2] + k_4 k_6 [O_2]}. \quad (8)$$

Der Grenzfall $k_8 \gg k_7[H_2]$ würde eine Wasserstoffabhängigkeit des k_W verlangen, die experimentell nicht bestätigt ist. O_2^a muss also ziemlich stabil sein.

Nachdem gezeigt ist, dass die Annahme der Gleichungen 1, 2, 3, 4, 6 und 7 in bezug auf die Kinetik mit den im Teil A gebrachten Experimenten innerhalb deren Fehlergrenze übereinstimmt, sei nun die Frage aufgeworfen: Was können wir aus dem Schema über die Kettenlänge aussagen?

Zu diesem Zwecke vergegenwärtigen wir uns zunächst das nunmehr vereinfachte Bildschema (Fig. 5).

Die Wahrscheinlichkeit, mit der A mit Sauerstoff reagiert, sei w_4, die des Umsatzes mit Chlor w_2.

Dann ist: $$w_4 = \frac{k_4[O_2]}{k_4[O_2] + k_2[Cl_2]}$$

und $$w_2 = \frac{k_4[Cl_2]}{k_4[O_2] + k_2[Cl_2]}.$$

Die hierbei auftretenden Konstanten k_4 und k_2 sind dieselben, die auch in den oben berechneten Geschwindigkeitsformeln vorkommen; sie sind hier wie dort das Mass für die relative Häufigkeit (d. h. also für die Wahrscheinlichkeit) der erfolgreichen Zusammenstösse.

B ist der zur Wasserbildung führende Körper. Seine Wahrscheinlichkeit, in H_2O überzugehen, kann (vgl. S. 304) als annäherungsweise 1 angenommen werden.

C ist Zwischenkörper für die HCl-Bildung. Er klingt entweder ab:

$$w_6 = \frac{k_6}{k_6 + k_3[H_2]}$$

oder bildet durch Reaktion mit Wasserstoff $HCl + A$:

$$w_3 = \frac{k_3[H_2]}{k_6 + k_3[H_2]}.$$

Fig. 5.

Sobald nun das Verhältnis $k_2 : k_4 = a$ und $k_3 : k_6 = b$ bekannt ist, können wir die theoretische Kettenlänge ausrechnen.

Über die Konstanten besitzen wir ein experimentelles Datum, nämlich:

$$k' = \frac{k_3 k_4}{k_2 k_6} = \frac{b}{a} = 0{\cdot}02 \tag{10}$$

(vgl. S. 297 und 303).

Eine zweite Gleichung für a ergibt sich aus dem Verhältnis:

$$\Delta HCl : \Delta H_2O.$$

Dieses berechnet sich für jedes Intervall entweder durch Division der Geschwindigkeitsgleichungen (6) und (7) oder nach der obigen Wahrscheinlichkeitsbetrachtung aus $\frac{w_2 \cdot w_3}{w_4}$ als:

$$\frac{\Delta HCl}{\Delta H_2O} = \frac{k_2 k_3 [Cl_2][H_2]}{k_4 [O_2](k_3[H_2] + k_6)} \tag{10a}$$

k_6 ist gegen $k_3[H_2]$ zu vernachlässigen, also $\frac{\Delta HCl}{\Delta H_2O} = \frac{a \cdot [Cl_2]}{[O_2]}$.

Alle Grössen dieser Gleichung ausser a sind experimentell bestimmt.

Aus (10) und (10a) kann man also a und b berechnen. Die Mittel der a ergeben (unter Vernachlässigung der vermutlich fehlerhaften Anfangswerte) für die Versuchsreihen

4	5	7	8	9:
19	19	28	20	27,

also im Mittel: $a = 23$ und folglich $b = 0{\cdot}46$. (k_2 ist also 23mal so gross wie k_4, wodurch nachträglich bestätigt ist, dass es wohl erlaubt war (S. 19), das Glied $k_4 k_6 [O_2]$ in den Geschwindigkeitsgleichungen gegen $k_2 k_6 [Cl_2]$ zu vernachlässigen.)

Für Versuch (9_{III}) ist die Bedingung erfüllt: $[Cl_2] = [O_2]$, es ist also

$$\frac{w_2}{w_4} = \frac{k_2}{k_4} = a = 23, \qquad w_2 + w_4 = 1, \qquad w_2 = \frac{23}{24}, \qquad w_4 = \frac{1}{24}$$

und

$$\frac{w_3}{w_6} = \frac{k_3 \cdot H_2}{k_6} = b[H_2], \qquad w_3 + w_6 = 1.$$

Für $H_2 = 200$ wird dann

$$\frac{w_3}{w_6} = 92, \qquad w_3 = \frac{92}{93}, \qquad w_6 = \frac{1}{93}.$$

$w_2 \cdot w_3$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass aus einem A wieder ein A entsteht, also die Kette weitergeht, $1 - w_2 w_3$ diejenige, dass die Kette abbricht. Dann ist, wie sich aus einfachen wahrscheinlichkeitstheoretischen Überlegungen ergibt, die mittlere Kettenlänge

$$x = \frac{w_3 \cdot w_2}{1 - w_2 w_3}.$$

Durch Einsetzen obiger Zahlenwerte erhält man: $x = 18$.

Die Kette muss also theoretisch 18 Glieder lang sein.

Was sagt nun das Experiment über die Kettenlänge?

Die Eichung der Apparatur ergab uns einen Ozonumsatz von 6 mm pro Stunde bei einem Chlordruck von 154 mm. Im Versuch (9_{III}), den wir unseren Berechnungen zugrunde legten, haben wir etwa den gleichen Chlordruck (150 mm) und einen Umsatz von 36·2 mm HCl in 20 Minuten, d. h. 108·6 mm pro Stunde. Die Quantenausbeute ist also 18mal so gross wie beim Ozonzerfall. Da beim Ozon pro Quant zwei Moleküle umgesetzt und bei unserem Chlorknallgas-Schema zwei Moleküle pro Kettenglied gebildet werden, beträgt die experimentell gefundene Länge der Kette 18 Glieder, was eine vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bedeutet.

2. Fall: 5 ist die massgebende Nebenreaktion.

Thon[1]) hat bei seinen neuesten Versuchen, die sehr exakt und nach einer einwandfreien Methode angestellt sind, ein Gesetz von der Form $\dfrac{dx}{dt} = \dfrac{k[Cl_2]^2[H_2]}{\{[H_2] + n[Cl_2]\}[O_2]}$ bestätigen können.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 327 (1926).

Ein entsprechender Ausdruck ergibt sich aus unserem Schema, wenn wir die Gleichungen 1 bis 5 zugrunde legen. Wir erhalten:

$$\frac{d[2\,HCl]}{dt} = \frac{J_0 k_1 k_2 k_3 [Cl_2]^2 [H_2]}{[O_2]\{k_2 k_5 [Cl_2] + k_3 k_4 [H_2]\}}. \qquad (5)$$

(Der Summand $k_4 k_5 [O_2]$ ist vernachlässigt, vgl. S. 22).

Thon selbst hat gegen ein solches Gesetz in seiner theoretischen Abhandlung zwei Einwände erhoben;

1. den rein formalen, dass es für $\lim [O_2] = 0$ nicht gültig sein kann, eine Frage, deren Diskussion wir auf später verschieben;
2. die Nichtübereinstimmung dieser Formel mit den Befunden von Chapman.

Wir müssen also zunächst untersuchen, welche Unterschiede bestehen zwischen der Methode von Chapman und der hier im Teil A beschriebenen einerseits, gegenüber der von Thon benutzten andererseits, und uns dann überlegen, ob es denkbar ist, dass diese Differenzen der Messmethode einen verschiedenen Reaktionsverlauf bedingen können.

Thon arbeitete in reinen, trockenen Quarzgefässen.

Chapman benutzte gewöhnliches Glas. Die Wände des Reaktionsraumes waren feucht, da sie in Verbindung mit der Aktinometerflüssigkeit standen. In den hier beschriebenen Versuchen (Anordnung II) bestand das Reaktionsgefäss ebenfalls aus gewöhnlichem Glas. Ausserdem befand sich P_2O_5 darin, das sich durch das entstehende Wasser mit einer feuchten Schicht überzog.

Wenn nun eine der Reaktionen, die für die HCl-Bildung massgebend sind, durch Wandkatalyse beschleunigt werden kann, dann darf man jedenfalls annehmen, dass der Einfluss dieser Reaktion unter den Thonschen Bedingungen am geringsten war.

Diese Vermutung scheint nun für den Vorgang 6) $Cl_3^a = Cl_2 + Cl$ tatsächlich zuzutreffen:

Bei den Versuchen von Thon in reinen trockenen Quarzgefässen ist k_6 gleich Null, während es bei denen von Chapman und den hier beschriebenen von massgebender Grössenordnung ist.

Dass eine Reaktion, wie das Abklingen eines aktiven Zwischenproduktes, durch Wandeinflüsse beschleunigt werden kann, ist keine so sehr unwahrscheinliche Annahme. Ob wir nun die Glaswand selbst oder die daran haftende Feuchtigkeit oder aber unbekannte Verunreinigungen, die aus Glasgefässen nach gewöhnlichen Methoden nicht zu entfernen sind, für den Effekt verantwortlich machen sollen, bleibt vor der Hand offen. Dass die Chlorwasserstoffbildung in der Tat wand-

empfindlich ist, geht sowohl aus den hier beschriebenen Versuchen (S. 290 und 297), wie auch aus zahlreichen Erfahrungen anderer Autoren hervor. Auch bei Thon findet sich in seinen „Fortschritten" (S. 16) eine diesbezügliche Stelle. Er weist darauf hin, dass das Verhältnis von $k' : k''$ (Formel 2), d. h., das Verhältnis $k_3 k_4 : k_2 k_6$ in Formel (6) bei verschiedenen Autoren verschieden angegeben wird und macht dazu die Bemerkung: „Es ist wohl denkbar, dass diese Verschiedenheit in den Versuchsanordnungen begründet ist, insbesondere, dass die Grenzflächen des Reaktionsgefässes die relative Grösse der beiden Konstanten wesentlich beeinflussen."

Bei den Reaktionen 2, 3 und 4 kommt es auf das Zusammenwirken zweier Reaktionsteilnehmer an. Für die Konstanten k_2, k_3, k_4 ist also die Annahme einer starken Abhängigkeit von den Grenzflächen nicht sehr wahrscheinlich, wohl aber für k_6. Was nun die Reaktion 5 betrifft, so kann man natürlich nicht annehmen, dass sie gerade bei Thon auftritt, während sie bei den nach (6) verlaufenen Versuchen fehlt. Wir dürfen vielmehr nur dann die oben entwickelte Hypothese als Ausweg ansehen, wenn wir zeigen können, dass k_5 so klein ist, dass bei unseren Versuchen trotz der hohen Sauerstoffdrucke $k_5 \cdot [O_2]$ gegen k_6 vernachlässigt werden darf. Das ist möglich, weil sich das Verhältnis $k_5 \cdot [O_2] : k_6$ aus experimentellen Daten errechnen lässt.

Es ist nach S. 306: $\frac{k_2}{k_4} = a = 23$ und $\frac{k_3}{k_6} = b = 0{\cdot}46$. Aus den Thonschen Versuchen erhält man: $\frac{k_2 k_5}{k_3 k_4} = n = 0{\cdot}1$, daraus durch Einsetzen von a $\frac{k_5}{k_3} = 0{\cdot}00416$ und durch Multiplizieren mit b $\frac{k_5}{k_6} = 0{\cdot}002$. Bei den sauerstoffreichsten Versuchen ist $[O_2] \approx 150$, also

$$k_5 [O_2] = 0{\cdot}3\, k_6.$$

Durch Berücksichtigung dieses k_5-Wertes bei den Versuchen der Reihe (9) würde das Mittel der Konstanten von 15·1 auf 15·9 steigen, also nicht über die Fehlergrenze hinaus verändert werden. Bei sauerstoffärmeren Versuchen wäre der Effekt noch geringer, ebenso wird das Resultat der Ausbeuteabschätzung dadurch kaum verändert. Nimmt man an, dass nur die Reaktion 4 auf den zur Wasserbildung notwendigen Zwischenkörper führt, so ergibt sich praktisch gar keine Änderung. Nimmt man jedoch 4 und 5 als wasserbildend an, so erhält man einen etwas anderen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der Wasserbildung, nämlich: $W_{H_2O} = w_4 + w_2 \cdot w_5$. Setzen wir dieses Mal die experimentell gefundene Kettenlänge von 18 als bekannt vor-

aus, so errechnet sich für Versuch (9_{III}) $\frac{k_2}{k_4} = 24$ und $\frac{\varDelta HCl}{\varDelta H_2O} = 22$, was mit dem aus den Versuchen (9_{III}) und (9_{IV}) gefundenen Mittelwert 26 immer noch gut übereinstimmt.

Je mehr es nun gelänge, die von der Apparatur abhängige Konstante k_6 herabzudrücken, umsomehr müsste die Quantenausbeute der Wasserbildung sich der Zahl Zwei nähern und um so genauer müsste ihre Geschwindigkeit proportional Cl_2 werden, da sich aus den Gleichungen 1, 2, 3, 4, 5 und 7 die Formel $\frac{d[2H_2O]}{dt} = k_1 J_0 [Cl_2]$ ergibt.

Das Fazit, das wir aus diesen Überlegungen ziehen, ist folgendes: Das wahre Gesetz der Chlorknallgasbildung lautet:

$$\frac{d[2HCl]}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2[H_2]}{[O_2]\{[Cl_2] + k''[H_2]\}},$$

doch wird zuweilen durch katalytische Einflüsse, die durch das Material der Begrenzungsflächen bedingt zu sein scheinen, die Reaktionsgleichung

$$\frac{d[2HCl]}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2[H_2]}{[Cl_2] + k'[H_2][O_2]}$$ vorgetäuscht.

3. Fall: 9 und 5 sind die massgebenden Nebenreaktionen.

Die Überlegungen, welche zu der Aufstellung der Reaktion 9 führten, gingen von der Fragestellung aus, wie man sich das Ende der Kette vorzustellen habe, wenn $[O_2] = 0$ wird. Zwar ist es bisher noch nicht experimentell gelungen, ein völlig sauerstofffreies Chlorknallgas herzustellen, doch scheinen die bisher sauerstoffärmsten Versuche bereits einen Anhaltspunkt dafür zu gewähren, in welchem Sinne die sauerstofffreie Reaktion laufen würde.

Man könnte zunächst annehmen, dass k_6 nie ganz 0 wird, sondern bei sehr kleinem $[O_2]$ auch bei der Thonschen Anordnung hervortreten würde. Dies hiesse nichts anderes, als dass sich das Geschwindigkeitsgesetz schliesslich der Form $\frac{dx}{dt} = k[Cl_2][H_2]$ nähern müsste. Dafür sind jedoch keine Anhaltspunkte vorhanden. Thon hat bis zu den kleinsten Sauerstoffdrucken (0·02 mm) stets mit grosser Genauigkeit das $[Cl_2]^2$-Gesetz bestätigt gefunden. Aus denselbem Grunde kann die Endreaktion nicht etwa in einer gegenseitigen Vernichtung der durch Absorption entstandenen Zwischenkörper bestehen, denn die Annahme der Reaktion $Cl^a + Cl^a = Cl_2$ oder $Cl^a + Cl = Cl_2$ würde in der Geschwindigkeitsgleichung auf halbe Potenzen des Chlors und

der Intensität führen, wofür experimentell nicht die geringsten Anzeichen vorhanden sind.

Das exakte Chlorquadratgesetz wird nur dann gewahrt, wenn wir auch für den Zwischenkörper A eine spontane Abklingung annehmen:

9) $$Cl^a = Cl.$$

Aus Gleichung 1, 2, 3, 4, 5 und 9 ergibt sich dann

$$\frac{dx}{dt} = \frac{J_0 k_1 k_2 k_3 [Cl_2]^2 [H_2]}{k_3 k_4 [O_2][H_2] + k_3 k_9 [H_2] + k_2 k_5 [Cl_2][O_2] + k_4 k_5 [O_2]^2 + k_9 k_5 [O_2]}. \quad (9$$

Ist die Sauerstoffkonzentration so gross, dass man k_9 gegenüber $k_4 [O_2]$ vernachlässigen kann, so erhält man Formel (5). Es muss nun zwischen dem Gültigkeitsbereich von (9) und (5) ein Grenzgebiet existieren, in welchem das Glied $k_3 k_9 [H_2]$ neben den anderen Summanden des Nenners berücksichtigt werden muss. $k_4 k_5 [O_2]^2$ und $k_9 k_5 [O_2]$ kann man bei kleinem $[O_2]$ immer vernachlässigen.

Thon schreibt die nach (5) erhaltene Konstante

$$k_n = k_{BD} \left(1 + n \frac{[Cl_2]}{[H_2]}\right).$$

In analoger Form lässt sich die nach (9) erhaltene Konstante darstellen als

$$k'_n = k_{BD} \left(1 + \frac{k_9}{k_4 [O_2]} + \frac{k_2 k_5}{k_3 k_4} \frac{[Cl_2]}{[H_2]}\right). \quad (11$$

Für das Thonsche n wäre hiernach zu setzen:

$$n = \frac{k_9 [H_2]}{k_4 [O_2][Cl_2]} + \frac{k_2 k_5}{k_3 k_4}. \quad (11a$$

Für grosse $[O_2]$ verschwindet der erste Ausdruck und es wird

$$n = \frac{k_2 k_5}{k_3 k_4} = 0{\cdot}1,$$

was Thon über ein grosses Sauerstoffintervall experimentell bestätigt findet. Wir wollen nun die Thonschen Versuchsergebnisse bei sehr kleinen Sauerstoffdrucken daraufhin untersuchen, ob ein zeitlicher Gang des n im Sinne der Gleichung (11a) dort wahrgenommen werden kann.

In der Tat zeigt ein Blick auf die Tabelle 2, Versuch 12 bei Thon S. 340, dass man unbeschadet der Konstanz des k_n den n-Wert mit fortschreitendem Umsatz, d. h. mit steigendem $[H_2]:[Cl_2]$ entsprechend vergrössern darf.

Wie man aus (11a) ersieht, ist bei konstantem $[O_2]$

$$n - 0{\cdot}1 \sim \frac{[H_2]}{[Cl_2]}.$$

$[H_2]:[Cl_2]$ wächst innerhalb des betrachteten Versuches auf etwa das 5fache. Dieses würde z. B. einem Anstieg des n von 0·28 auf 1 entsprechen. Aus Tabelle 3 ersieht man, dass die auf diese Weise für die Thonschen Versuche Nr. 12, 13 und 14 mit variablem n berechneten Konstanten k_n eine ebenso gute Konstanz zeigen, wie die mit gleichbleibendem $n = 0{\cdot}1$ berechnete $k_{0\cdot1}$.

Tabelle 3.

Thon-Versuch Nr. 12.

$[H_2]:[Cl_2]$	n	$k_n\,10^5$	$k_{0\cdot1}\,10^5$
2·7	0·28	238	219
3·4	0·33	242	227
4·4	0·4	234	215
6·4	0·5	242	222
9·7	0·7	239	223
13·8	1·0	228	210
	Mittel:	237	219

Thon-Versuch Nr. 13.

$[H_2]:[Cl_2]$	n	$k_n\,10^5$	$k_{0\cdot1}\,10^5$
2·2	0·25	262	244
2·8	0·30	263	242
3·3	0·33	267	248
4·2	0·4	266	246
5·5	0·5	261	246
8·4	0·7	262	241
	Mittel:	264	243

Thon-Versuch Nr. 14.

$[H_2]:[Cl_2]$	n	$k_n\,10^5$	$k_{0\cdot1}\,10^5$
2·7	0·4	386	331
4·1	0·6	382	330
5·7	0·8	377	332
8·2	1·0	390	342
	Mittel:	385	334

Die nach (11a) verlangte Abhängigkeit des Anstieges von n vom Quotienten $[H_2]:[Cl_2]$ ist überall erfüllt.

Prüfen wir nun noch die Sauerstoffabhängigkeit!

Da die neuen k_n etwas grösser sind als die $k_{0\cdot1}$, seien die zugehörigen Sauerstoffdrucke neu berechnet, indem man die k_n auf die Konstante des Versuches 15 mit 3·45 mm Sauerstoff, $k_{0\cdot1} = 281 \cdot 10^{-7}$ bezieht; es ergibt sich $[O_2]_{12} = 0{\cdot}041$, $[O_2]_{13} = 0{\cdot}037$, $[O_2]_{14} = 0{\cdot}025$. Die ersten Versuchspunkte der Versuche Nr. 12 und 14 und der zweite Punkt von Nr. 13 haben annähernd das gleiche Verhältnis $[H_2]:[Cl_2]$ ($\sim 2{\cdot}7$). Für sie gilt also nach (11a)

$$(n - 0{\cdot}1)_{12} : (n - 0{\cdot}1)_{13} = [O_2]_{13} : [O_2]_{12} \quad \text{und}$$
$$(n - 0{\cdot}1)_{13} : (n - 0{\cdot}1)_{14} = [O_2]_{14} : [O_2]_{13}.$$

Legen wir den Wert $n_{14} = 0{\cdot}4$ zugrunde, so errechnet sich $n_{12} = 0{\cdot}28$ und $n_{13} = 0{\cdot}30$ in glänzender Übereinstimmung mit den oben verwendeten Werten.

Nun können wir aber auch noch das Verhältnis $k_9 : k_4 [O_2]$ berechnen und dadurch feststellen, von welchem Sauerstoffdruck an k_9 neben $k_4 [O_2]$ zu berücksichtigen ist.

Für die Abschätzung genügt es, einen beliebigen Wert herauszugreifen, z. B. Versuch 14, Wert 4. Nach (11a) ist:

$$(n - 0{\cdot}1)[O_2] = \frac{k_9}{k_4}\frac{[H_2]}{[Cl_2]}; \quad 0{\cdot}9 \cdot 0{\cdot}025 = \frac{k_9}{k_4} \cdot 10; \quad \frac{k_9}{k_4} = 0{\cdot}0023.$$

Für Versuch 11, welcher den nächst höheren Sauerstoffwert = 0·17 mm besitzt, wäre demnach $\frac{k_9}{k_4} = 0{\cdot}014$. Das Glied $\frac{k_9 [H_2]}{k_4 [Cl_2][O_2]}$ könnte also hier einen gerade noch merkbaren Effekt hervorbringen.

Tabelle 4.

$k_{0\cdot1}$		k_n	
57, 59, 59	58·3	60, 61, 61	60·7
57, 57, 60	58·0	60, 61, 60	60·3
56, 58, 56	56·7	60, 62, 60	60·7
56, 52, 54	54·0	62, 59, 61	60·3

Betrachtet man Tabelle 4, so sieht man in der Tat, dass die von Thon berechneten Konstanten $k_{0\cdot1}$ einen leisen Fall zeigen, der vollkommen verschwindet, wenn man das durch k_9 bedingte Korrektionsglied mit dem oben gefundenen Zahlenwert einsetzt!

Diese allerseits gute Übereinstimmung der Theorie mit den Thonschen Erfahrungen macht es wahrscheinlich, dass wirklich bei Sauerstoffmangel die Reaktionskette nach Gleichung 9 zu Ende geht. Ob k_9 (etwa wie k_6) wandempfindlich ist, wissen wir allerdings nicht. Für unsere Versuche ist es jedenfalls gegenüber $k_4 [O_2]$ zu vernachlässigen.

III. Andere mögliche Formulierungen des Schemas.

Durch die Aufstellung eines allgemeinen Schemas haben wir die Möglichkeit offen gelassen, beliebige, anders formulierte Zwischenprodukte einzuführen. Wir verlangen von diesen Zwischenprodukten nur, dass sie sich in unser Bildschema einreihen lassen. Dann bleiben alle oben abgeleiteten Beziehungen weiterhin gültig.

Dass aber nicht alle Schemata, die rein formal auf die Endgleichungen führen, den Bedingungen unseres allgemeinen Schemas genügen, sei hier noch gezeigt. So verwendet z. B. Thon in seiner theoretischen Abhandlung zur Ableitung der Formel (6) folgende Gleichungen:

1) $Cl_2 + h\nu = Cl_2'$.

2) $Cl_2' + O_2 = Cl_2 + O_2'$.

3) $Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + Cl_2^a$.

4) $Cl_2^a + H_2 = 2\,HCl'$.

5) $Cl_2^a = Cl_2$.

6) $HCl' + Cl_2 = HCl + Cl_2'$.

In Fig. 6 sind diese Gleichungen in ein allgemeines Schema gefasst.

Dieses Bildschema unterscheidet sich von Fig. 5 auf S. 305 dadurch, dass hier der aktive Zwischenkörper nicht einfach zurückgebildet wird, sondern sich (etwa analog der Fortpflanzung der Spaltpilze) durch Verdopplung vermehrt. Es ist einleuchtend, dass bei einer solchen Vorstellung die Quantenausbeute zum mindesten grösser werden müsste als bei der gewöhnlichen Kette. Die mathematische Abschätzung zeigt, dass die Zahl der gebildeten HCl nur dann endlich wäre, wenn die Wahrscheinlichkeit der Zurückbildung von A kleiner als $\frac{1}{2}$ wäre[1]). Diese Annahme, d. h. also, $w_2 w_3 < \frac{1}{2}$, würde aber zu Folgerungen führen, die mit dem Experiment hinsichtlich Wasserbildung und Kettenlänge durchaus nicht übereinstimmen, weshalb dieses Schema zu verwerfen ist.

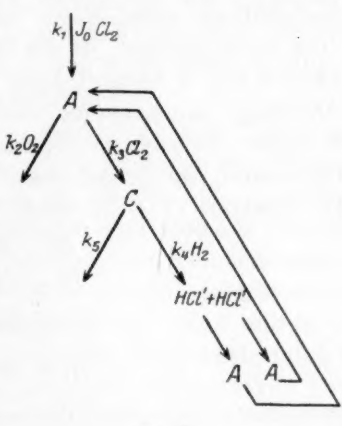


Fig. 6.

[1]) Dies lässt sich durch folgende einfache Überlegung ableiten: A kann sich nur entweder nicht, oder p-fach fortpflanzen. Die Wahrscheinlichkeit für die Fortpflanzung sei w. Dann ist die mittlere Nachkommenzahl x, die ein A hat: $x = pw\,(1 - x)$ also $x = \frac{pw}{1 - pw}$. Für $p = 1$ ist x endlich solange $w < 1$ (S. 22). Für $p = 2$ nur solange $w < \frac{1}{2}$.

Doch lässt sich durch kleine Abänderungen eine brauchbare Formulierung finden. So stimmt z. B. folgendes

Schema II.

1) $Cl_2 + h\nu = Cl^a + Cl,$

1a) $Cl^a + H_2 = HCl^a + H,$

2) $HCl^a + Cl_2 = HCl + Cl_2^a,$

3) $Cl_2^a + H_2 = HCl + HCl^a,$

4) $HCl^a + O_2 = HCl,$

6) $Cl_2^a = Cl_2$

mit Fig. 5 überein.

Das nach 1a gebildete H würde freilich nach Bonhoeffer[1]) ein HCl wieder zerstören. Gerade diese Reaktion würde aber erst die völlige Übereinstimmung bezüglich der Ausbeute mit Schema I (S. 16) herbeiführen, sonst würde nämlich in Schema II stets pro Kette ein HCl zuviel gebildet, da die Schlussreaktion, die entweder nach 4 oder nach 2 und 6 verläuft, bei II (im Gegensatz zu I) auch ein HCl liefert. Allerdings muss betont werden, dass das HCl^a wohl kein „heisses Molekül" im Bodensteinschen[2]) Sinne ist, sondern ein HCl in einem besonderen Anregungszustand, dessen Energie nur sehr klein sein kann. Die Reaktion $Cl + H_2$ verläuft ja, wie man leicht aus den Gleichungen

$$H + H = H_2 + 100 \text{ Cal.}$$
$$Cl + Cl = Cl_2 + 56 \text{ Cal.}$$
$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl + 44 \text{ Cal.}$$
$$\overline{H_2 + Cl = HCl + H \pm 0 \text{ Cal.}}$$

berechnet, fast ohne Wärmetönung, so dass HCl^a keine erhebliche Reaktionswärme speichern kann. Es erscheint jedoch wenig fruchtbar, weitere Spekulationen über mögliche Zwischenkörper zu machen, solange wir über den Zwischenkörper an sich noch so wenig Positives aussagen können und uns dabei ganz auf Plausibilitätsbetrachtungen beschränken müssen.

IV. Quantenausbeute bei sehr wenig Sauerstoff.

Die Einführung einer gefässabhängigen Konstante k_6 ist natürlich nicht nur für die Bildungsgleichung, sondern ebenso für die Quantenausbeute der Reaktion von grosser Wichtigkeit. Man wird nach dieser

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 385 (1926).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 53 (1916).

Vorstellung, je nach der Beschaffenheit des Messgefässes, sehr verschiedene Ausbeutewerte erhalten müssen. Selbstverständlich wird man in reinen Quarzgefässen die höchste Ausbeute erzielen. Bei Versuchen mit viel Sauerstoff macht freilich die k_6-Abklingung, verglichen mit der k_4-Reaktion nicht sehr viel aus, z. B. bei Versuch (9_{III}) nur eine Verlängerung der Kette um etwa vier Glieder (22 statt 18). Mit kleiner werdendem Sauerstoff fällt aber k_6 immer mehr ins Gewicht, ja führt schliesslich zu einem Grenzwert der Kettenlänge, während im Falle $k_6 = 0$ erst die sehr selten auftretende Reaktion 9 die Kette beendet (vgl. S. 312).

Kornfeld und Müller[1]) haben in Quarzgefässen mit sehr reinem Chlorknallgas (bei 1 Atm. Gesamtdruck) die Quantenausbeute zu $2\cdot5 \cdot 10^4$ bestimmt und für ihr empfindlichstes Gemisch $1\cdot1 \cdot 10^5$ berechnet. Nehmen wir nun an, es hätten bei ihren Versuchen Thonsche Verhältnisse ($k_6 = 0$) vorgelegen, so würde, wenn wir die Sauerstoffkonzentration mit den Autoren $= \sim 0\cdot15$ schätzen, sich nach unserem Schema die Ausbeute zu $5\cdot2 \cdot 10^4$ errechnen, was in der Grössenordnung mit dem gefundenen Wert ($2\cdot5 \cdot 10^4$) übereinstimmt.

Die neueren Messungen von Porter, Bardwell und Lind[2]) ergeben ein ähnliches Resultat. Doch kann eine genauere Abschätzung nicht ohne weiteres ausgeführt werden, da die Autoren nichts über den Sauerstoffgehalt ihres Gases aussagen. Dagegen lässt sich aus unserem Schema vielleicht das merkwürdige Verhalten des Temperaturkoeffizienten erklären. Dieser ist nämlich um so grösser, je grösser die Empfindlichkeit („sensitivity") des Gasgemisches ist. Nun würde ein allmähliches Verschwinden des k_6 mit steigender Temperatur tatsächlich eine bedeutende Erhöhung der Ausbeute, also einen starken positiven Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion bedingen können, und zwar würde der Einfluss um so grösser sein, je mehr k_6 neben $k_5 [O_2]$ zu berücksichtigen ist, d. h. je kleiner der Sauerstoff, je grösser also die Empfindlichkeit des Gases ist. Unter der Annahme, dass k_6 bei $100° = 0$ ist, lässt sich aus den bei dieser Temperatur bestimmten Ausbeuten der Sauerstoffdruck für jedes Gemisch ermitteln. Da dieselben Gemische auch bei 25° untersucht wurden, kann man dann aus den Quantenausbeuten bei 25°, für jedes Gemisch das bei 25° einzusetzende k_6 errechnen. Drei willkürlich aus der Arbeit von Porter, Bardwell und Lind (Tabelle 5) herausgegriffene Werte ergaben (in der Reihenfolge

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 242 (1925).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2603 (1926).

steigender Empfindlichkeit) für $w_3 : w_6$ die Werte 1·1, 0·8, 0·9 · 10^5, also gute Konstanz ($k_6 \sim k_3 [H_2] \cdot 10^{-5}$). Diese Deutung der Versuche würde allerdings auch eine gleiche Temperaturabhängigkeit für die durch α-Strahlen hervorgebrachte Reaktion fordern, da diese nach demselben Mechanismus wie die Photoreaktion verlaufen soll. Doch sind darüber noch keine Versuchsresultate vorhanden, so dass keine Entscheidung getroffen werden kann.

Nach der oben gemachten Abschätzung eines k_6 hätte das empfindlichste von den Autoren verwendete Gasgemisch einen Sauerstoffgehalt von etwa 0·05 mm, was nahe an die bisher beim Chlorknallgas überhaupt erreichte Grenze der Sauerstofffreiheit heranreicht.

Schliesslich sei noch eine Abschätzung gemacht darüber, welche maximale Quantenausbeute wir im ganz reinen Chlorknallgas zu erwarten haben.

Wir nehmen also an: $k_6 = 0$ und $[O_2] = 0$. Dann sind die Wahrscheinlichkeiten w_4, w_5 und w_6 Null, $w_3 = 1$. Massgebend sind dann nur mehr die Reaktionen 2 und 9. Für stöchiometrisches Chlorknallgas bei einer Atmosphäre ist dann

$$\frac{w_2}{w_9} = \frac{k_2 \cdot 380}{k_9}; \qquad \frac{k_2}{k_4} = 23 \text{ (S. 306)}; \qquad \frac{k_9}{k_4} = 0{\cdot}0023 \text{ (S. 312)}.$$

$$\text{Folglich } w_2 = 3{\cdot}8 \cdot 10^6\, w_9.$$

Wir erhalten also aus unserem Schema eine maximale Kettenlänge von 3·8 · 10^6 oder eine maximale Ausbeute von 7·6 · 10^6 HCl pro Quant.

Zusammenfassung.

I. Es werden Versuchsanordnungen beschrieben, die es ermöglichen, die Geschwindigkeiten der zwischen Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff stattfindenden Lichtreaktionen, d. h. die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung und die der chlorsensibilisierten Wasserbildung gleichzeitig zu messen.

II. Die Messungen haben ergeben:

1. Das Bodenstein-Duxsche Gesetz gilt für $[H_2] \geq [Cl_2]$ auch bei hohen Sauerstoffdrucken noch in guter Annäherung, solange man $[O_2]$ nicht zu stark verändert.

2. Die Wasserbildungsgeschwindigkeit ist verglichen mit der des Chlorwasserstoffs so gering, dass durch sie keine wesentliche Änderung der Sauerstoffkonzentration bewirkt wird.

3. Für das genaue Gesetz der Chlorwasserstoffbildung erhält man eine Gleichung $\frac{d[2\,HCl]}{dt} = \frac{k_C [Cl_2]^2 [H_2]}{[Cl_2] + k' [H_2][O_2]}$, die, wie Thon gezeigt

hat, mit den Versuchen früherer Autoren (Chapman) in Einklang zu bringen ist.

4. Für die Wasserbildungsgeschwindigkeit gilt die Formel:

$$\frac{d[2\,H_2O]}{dt} = k_W\,[Cl_2].$$

5. Die Ausbeute bei der Wasserbildung beträgt etwa 2 Moleküle pro Quant. Sie entspricht also dem Einsteinschen Äquivalentgesetz.

III. Der Widerspruch, der zwischen der hier bestätigten und der von Thon gefundenen Gleichung $\frac{d[2\,HCl]}{dt} = \frac{k\,[Cl_2]^2\,[H_2]}{\{[H_2] + n[Cl_2]\}\,[O_2]}$ besteht, wird dadurch erklärt, dass eine der für die Chlorwasserstoffbildung massgeblichen Sekundärreaktionen sehr empfindlich gegen katalytische Einflüsse ist, die durch das Material der Grenzflächen bedingt zu sein scheinen.

IV. Es wird ein neues, allgemeines Reaktionsschema aufgestellt, welches erlaubt:

1. die beiden verschiedenen Formeln für die Chlorwasserstoffbildung abzuleiten,

2. die chlorsensibilisierte Wasserbildung mit der Sauerstoffhemmung der HCl-Bildung kinetisch in Zusammenhang zu bringen,

3. eine theoretische Kettenlänge für die Reaktion zu berechnen, die mit der Erfahrung übereinstimmt,

4. das Chlorquadratgesetz und eine endliche Bildungsgeschwindigkeit auch für sauerstofffreies Chlorknallgas zu erhalten,

5. für sehr kleine Sauerstoffdrucke ($< 0{\cdot}2$ mm) eine Übergangsformel aufzustellen, die sich mit Hilfe des Thonschen Versuchsmaterials experimentell belegen lässt,

6. das von Lind gefundene Verhalten des Temperaturkoeffizienten zu deuten,

7. eine Voraussage über die bei ganz reinen Gasen maximal mögliche Quantenausbeute zu machen.

Die Versuche sind im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden. Dem Direktor des Instituts, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Max Bodenstein, bin ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Berlin, im Mai 1927.

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem, dem oben erwähnten Datum vorangehenden 15. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge beauftragt ist.

Die Kommission ist zur Zeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; F. M. Jaeger; A. Smits; J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1928 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holländische Gulden. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zwecks, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen, und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-Fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam.

Die Bewerbungen müssen vor dem 15. November 1927 eingelaufen sein und in lateinischen Buchstaben geschrieben werden.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung"
A. F. Holleman, Vorsitzender.
J. P. Wibaut, Schriftführer.

Amsterdam, Juli 1927.

Eingegangene Bücher.

Fischer, Martin H., Kolloidchemie der Wasserbindung, Band I: Wasserbindung in Ödemen. (Steinkopff, Dresden). Brosch. M. 20.—, geb. M. 22.—.

Haber, Fritz, Aus Leben und Beruf. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 4.80, geb. M. 5.70.

Handbuch der Philosophie. Weyl, Herm., Philosophie der Mathematik und Naturwissenschaft. (R. Oldenbourg, München.)

Körber, Friedrich und Hans Arnold von Storp, Über den Einfluss der Probenbreite und der Temperatur auf den Kraftverlauf beim Kerbschlagversuch. (Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Band VIII, Lieferung 8.) Verlag Stahleisen, Düsseldorf.

Körber, Friedrich und Anton Pomp, Rissbildungen und Anfressungen an Dampfkesselelementen. (Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Band VIII, Lieferung 9.) Verlag Stahleisen, Düsseldorf.

Körber, Friedrich und Herbert Müller, Die Verfestigung metallischer Werkstoffe beim Zug- und Druckversuch. (Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhem-Institut für Eisenforschung, Band VIII, Lieferung 12.) Verlag Stahleisen, Düsseldorf.

Liesegang, Dr. Ralph Ed., Kolloidchemische Technologie, Lieferung 8. (Theodor Steinkopff, Dresden.)

Lockemann, Georg, Ernst Beckmann, sein Leben und Wirken. (Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin.)

Meulen, H. ter und J. Heslinga, Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. Kart. M. 2.70.

Meyer, St. und Schweidler, E., Radioaktivität. 2. Auflage. (B. G. Teubner, Leipzig.) Geb. M. 36.—.

Oppenheimer, C. und Pincussen, L., Tabulae Biologicae, Band IV. (Junk, Berlin.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 219, Mangin und Tschikolew: Arbeiten zur Scheinwerferfrage. (Akademische Verlagsgesellschaft, G. m. b. H., Leipzig.) Kart. M. 5.60.

Schmidt, Chemie in Einzeldarstellungen, Band XI: Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. (Ferdinand Enke, Stuttgart.)

Staudinger, H., Tabellen für allgemeine und anorganische Chemie. (Verlag G. Braun, Karlsruhe).

Struktur der Materie, Band IV: F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 15.—, geb. M. 16.20.

Struktur der Materie, Band V: Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues. (Julius Springer, Berlin.)

Bücherschau.

Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Band 6. W. Hückel, Katalyse mit kolloiden Metallen. 83 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1927. Preis geh. M. 5.—, geb. M. 6.—.

Das Heft stellt einen Bericht über die Katalysen mit Metallsolen dar. Der Titel des Buches entspricht also nicht seinem Inhalt. Denn die in der gewöhnlichen Gaskatalyse verwendeten, nach Ansicht des Verfassers allerdings grobdispersen Katalysatoren bestehen doch, was den besonders wirksamen Anteil betrifft, ebenfalls aus Kolloiden, was man durch Peptisation usw. leicht feststellen kann und was infolge der Existenz einer Verteilungsfunktion hinsichtlich der vorhandenen Teilchengrössen auch ohne weiteres anzunehmen ist. Die Wirkungsweisen der Metallsole und der „grobdispersen" Metalle müssen also — nicht nur vermutlich — qualitativ identisch sein, bis auf die Einflüsse des Dispersionsmittels und des Schutzkolloids. Sie bedingen eine Veränderung der Grenzflächenkinetik, und man erwartet im Schlusskapitel eines Buches, in dem nur von Solen die Rede ist, und wo der „Mechanismus der katalytischen Hydrierung mit kolloiden Metallen" behandelt werden soll, eine Herausarbeitung dieser Gesichtspunkte. Man findet aber eine Aufzählung von allerhand Ansichten über Wasserstoffaktivierung usw.

Der Hauptwert des Buches liegt nach Ansicht des Referenten in der ausführlichen Schilderung der rein präparativen Seite der Darstellung der Sole und der Art der praktischen Benutzung für die Hydrierungsverfahren nach Paal und Skita und einige Oxydationen. Hier bemerkt man auch, dass der Verfasser selbst mitgearbeitet hat. Einen guten Überblick gewinnt man auch über das in der Literatur recht zerstreute Geschwindigkeitsmaterial.

Dass der Verfasser mit grosser Begeisterung für die Methoden eintritt, die ihm selbst ein so wertvolles Hilfsmittel bei eigener Forschung gewesen sind, sei besonders hervorgehoben. Als besondere Vorzüge erwähnt er auch, dass man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten kann und eine Verdampfung nicht nötig ist. Der Referent glaubt hierzu allerdings bemerken zu müssen, dass diese Vorzüge heute kaum noch als solche anerkannt werden können. Die geringe experimentelle Komplikation wiegt jedenfalls die Vorteile nicht auf, die man durch die Möglichkeit der Variation der äusseren Bedingungen gewinnt. Denn erst so gewinnt man die Möglichkeit der vollkommenen Ausnutzung der Grenzflächenvorgänge — auch besonders hinsichtlich der Metallkomponente — und damit eine vollkommene theoretische Erfassung. Gerade die Unsauberkeiten in den Grenzflächen der Sole der unedlen Metalle führen notwendigerweise zu Trugschlüssen, in der reinen Gaskatalyse kann man saubere Bedingungen schaffen.

Das Buch kann demjenigen sehr empfohlen werden, dem es darauf ankommt, eine präparativ wertvolle Methode der Katalyse kennen zu lernen. *M. Kröger.*

Atomvorgänge und ihre Sichtbarmachung von Prof. Dr. L. Meitner, 32 Seiten, 12 Abbildungen. F. Enke, Stuttgart 1926. Preis geh. M. 2.40.

Es ist die Wiedergabe eines zusammenfassenden Vortrags vor der Münchener Chemischen Gesellschaft über das schöne Gebiet der Elementarprozesse in den Atomen. Die Darstellung liest sich sehr gut. Eine Reihe vorzüglicher Abbildungen ist beigegeben. *M. Kröger.*

Über die Passivität von Eisenspiegeln.

Von

H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 6. 27.)

I. Chemischer Teil.

Erhitzt man in evakuierten Glasgefässen den Dampf von Eisenpentakarbonyl[1]), so bilden sich an den Gefässwandungen metallisch glänzende Eisenspiegel. Man kann diese Spiegel in verschiedener Stärke, durchsichtig oder undurchsichtig und oft von sehr gleichmässiger Beschaffenheit herstellen.

Es erhob sich die Frage, ob man nicht besonders zweckmässig solche Eisenspiegel verwenden könnte, um die Passivitätserscheinungen aufzuklären. Denn bei dünnen Eisenspiegeln müssten naturgemäss die an den Oberflächenvorgängen beteiligten Moleküle einen grösseren Prozentsatz des gesamten vorhandenen Eisens bilden und daher möglicherweise einen an der Oberfläche stattfindenden Vorgang deutlicher erkennen lassen.

Es wurde nun eine Beobachtung gemacht, die hier einen Weg zu systematischen Untersuchungen wies. Das Ergebnis der Versuche soll vorausgenommen werden. Es lautet dahin, dass vor jeglichem Sauerstoff geschützte Eisenoberflächen einen noch höheren Grad von Aktivität besitzen als solche Eisenflächen, die auch nur kurze Zeit der Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt waren. Das Hauptkennzeichen dieser Art von Aktivität war dies, dass konzentrierte Salpetersäure solches Eisen sofort löste, während anderes aktives Eisen von ihr bekanntlich nicht merklich angegriffen, sondern passiviert wird.

Die hier herrschenden Unterschiede wurden auch mehr quantitativ auf optischem Wege nachgewiesen. Bei erstmaligem Luftzutritt zu einem Eisenspiegel ändert sich der Schwingungszustand des vom Spiegel

---

[1]) Wir erhielten das Präparat von Herrn Direktor Dr. Mittasch, dem wir auch an dieser Stelle für seine Liebenswürdigkeit herzlich danken möchten.

reflektierten Lichts um einen kleinen aber deutlichen Betrag. Man knüpfte so an Versuche an, die noch vor dem Kriege im hiesigen Institute auf Anregung von Haber an aktiven und passiven Oberflächen massiver Metalle in Angriff genommen waren.

Der erste Luftzutritt zu einem frisch hergestellten Eisenspiegel bewirkte also sowohl in chemischer als auch in optischer Hinsicht eine dauernde Veränderung des Eisens.

Allgemeine vorbereitende Untersuchungen.

1. Apparatur für die Spiegelbildung.

Die zur Herstellung der Eisenspiegel verwendete Apparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben. S stellt ein zylindrisches Gefäss dar, das zur Aufnahme des gebildeten Spiegels diente. Bei R war das zu verspiegelnde Gefäss an eine Vakuumapparatur angeschmolzen,

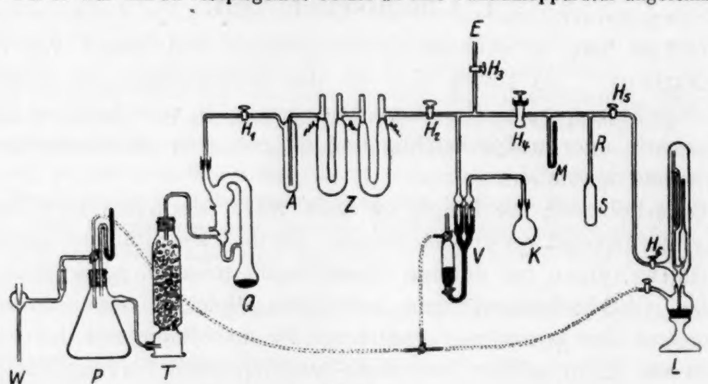


Fig. 1.

die aus Wasserstrahlpumpe W, Puffergefäss P, Trockenturm T und einer Quecksilberpumpe Q bestand. Durch ein Stocksches Quecksilberventil V konnte die Vakuumapparatur mit dem Kugelgefäss K in Verbindung gebracht werden. In K waren einige Kubikzentimeter von im Vakuum destilliertem bernsteingelbem Eisenpentakarbonyl eingefüllt. Zum Schutze des Karbonyls gegen Licht war das Gefäss K mit schwarzem Papier umkleidet. Bei E war ein Hahn H_3 vorgesehen, der zum Einführen von Luft und anderen Gasen diente. Zum Schutze der Quecksilberpumpe mussten die abgesaugten Karbonyldämpfe vor Eintritt in die Pumpe zersetzt werden. Als Zersetzungsanlage Z dienten zwei oder drei U-Rohre, die mit Eisendrähten gefüllt und mit einem elektrischen Heizdraht umwickelt waren. Vermittels eines Schiebewiderstandes konnte der Heizstrom so reguliert werden, dass sich die Zersetzungsgefässe bis auf 250° und 300° erwärmten. Sodann war ein Ausfriergefäss A vorhanden. Endlich dienten zum Abmessen des Gasdruckes ein Quecksilbermanometer M und ein Mac Leodsches Manometer L.

Bei der Herstellung von Eisenspiegeln wurde so verfahren, dass zuerst die gesamte Apparatur gut evakuiert wurde (bis unter $1 \cdot 10^{-3}$ mm). Dabei wurde zur vollständigen Trocknung das zu verspiegelnde Gefäss S im Ölbade bis auf 240° C erwärmt. Nach Entfernung des Wärmebades und nach dem Erkalten des Gefässes S wurde durch das

Ventil V Karbonyldampf eingelassen. Bei Zimmertemperatur betrug der Dampfdruck des Karbonyls ungefähr 20 mm. Im Verlaufe einer Stunde wurde nun im Ölbade möglichst gleichmässig das zu verspiegelnde Kölbchen bis auf 220° bis 240° erhitzt, wobei sich der Eisenspiegel bildete. Nach dem Absaugen des überschüssigen Karbonyls und der Zersetzungsgase wurde das Kölbchen bei R an einer zweckmässig schon vorher verjüngten Stelle abgeschmolzen. Häufig war es nötig, mehrere Kölbchen gleichzeitig zu verspiegeln. Es wurden dann bei R genügend Abzweigungen angebracht, so dass je nachdem zwei, drei oder auch fünf Eisenspiegel nebeneinander hergestellt werden konnten.

2. Einiges über die Bildung von Eisenspiegeln.

Was die Temperatur der Spiegelbildung an Glas anbetrifft, so begann im allgemeinen die Eisenabscheidung bei 170° bis 200°. In einigen Fällen wurde jedoch gefunden, dass bei weit tieferen Temperaturen bis herab zu 100° die Bildung von Eisenspiegeln eintreten konnte. Wie weiter beobachtet wurde, war besonders dann eine sehr gleichmässige Verspiegelung gelungen, wenn man den Karbonyldampf in das vom vorherigen Anwärmen noch etwas warme Gefäss einliess. Hatte man bis zum Einlassen des Karbonyldampfes das Gefäss erst vollständig erkalten lassen, so war öfters die Abscheidung unregelmässig und in Schlieren verlaufen. Bei allen diesen Versuchen war das Glas vorher mit heissem Königswasser und heisser Bichromatschwefelsäure gereinigt und mit destilliertem Wasser gespült worden, bevor es noch an der Vakuumapparatur selbst durch Erhitzen auf 240° vollständig getrocknet worden war.

3. Einige physikalische Eigenschaften der Eisenspiegel.

Sehr dünne Spiegel waren mit bräunlich-grauer Farbe durchscheinend. Unter dem Mikroskop zeigten sie einen gleichmässigen zusammenhängenden dunklen Untergrund, der von einigen Löchern unterbrochen war. Im Ultramikroskop erschienen auf einem schwach bläulich aufgehellten Untergrunde nur wenige Beugungsscheibchen, ein Anzeichen dafür, dass der Spiegel nur wenige ultramikroskopische Teilchen enthielt, vielmehr in der Hauptsache aus amikronischen Teilchen gebildet war.

Zum Zwecke einer Röntgenuntersuchung der Eisenspiegel wurde auf einem Glasröhrchen Eisen abgeschieden. In einem zylindrischen Kolben war ein Glasröhrchen von 2 mm Durchmesser eingeschmolzen. Erwärmt wurde dies Röhrchen durch einen elektrischen Heizdraht, der so durch das Röhrchen geführt und durch Gewichte gespannt gehalten wurde, dass er auch bei seiner Ausdehnung nicht die Glaswandung berührte (siehe Fig. 2). Von einem derart hergestellten Eisenspiegel hat Herr Dr. Böhm ein Debye-Scherrer-Diagramm aufgenommen. Dies ergab, dass der Spiegel aus sehr vielen kleinen Kriställchen von α-Eisen bestand. Da sich die Spiegel ohne Rückstand in Salzsäure lösten, war ihre etwaige Verunreinigung (durch Kohlenstoff) gering. In jedem Falle konnte diese die Endergebnisse nicht beeinflussen, da mit

Luft in Berührung gewesene Eisenspiegel und gewöhnliche Eisenoberflächen sich bezüglich ihres Verhaltens gegen Salpetersäure nicht unterscheiden.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit dienten Eisenspiegel von besonders gleichmässiger Beschaffenheit. Bei der Widerstandsmessung machten sich zunächst an den Zuführungsstellen des elektrischen Stromes in die Spiegelschicht undefinierte Übergangswiderstände störend bemerkbar, die jedoch schliesslich in der Hauptsache beseitigt werden konnten. Die Dicke der Spiegel wurde durch Auflösen des Eisens in Schwefelsäure und Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Es ergab sich, dass Eisenspiegel von 16 bis 63 $\mu\mu$ Dicke eine spezifische Leitfähigkeit von ungefähr 1·4 bis $1{\cdot}5 \cdot 10^4$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ besassen, die ungefähr den siebenten Teil der spezifischen Leitfähigkeit für kompaktes Eisen ($10 \cdot 10^4\ Ohm^{-1}\,cm^{-1}$) betrug.

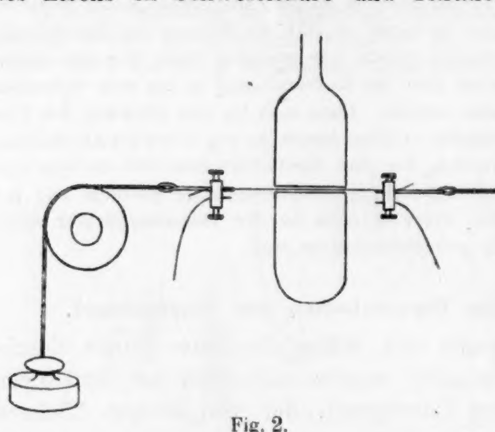


Fig. 2.

Die Leitfähigkeitsmessungen sowohl als auch die ultramikroskopischen und röntgenoptischen Untersuchungen führten übereinstimmend zu dem Schluss, dass in den Spiegeln das Eisen nicht in kompakter Form vorlag, sondern eine mehr oder weniger disperse Struktur besass.

4. Einige chemische Eigenschaften der Eisenspiegel.

Erhitzte man die Eisenspiegel in der offenen Gebläseflamme, so bildeten sich braune, gut durchsichtige Eisenoxydspiegel. Die Oxydschichten zeigten im auffallenden Lichte schön irisierende Interferenzfarben[1]). War man von gleichmässig ausgebildeten Eisenspiegeln ausgegangen, so war die Interferenzfarbe mehr oder minder einheitlich. Von vornherein schon konnte man gleichmässige braun durchsichtige Eisenoxydspiegel erhalten, wenn man die Zersetzung des Eisenkarbonyldampfes in Anwesenheit von etwas Luftsauerstoff vor sich gehen liess.

In Schwefel- und Salzsäure lösten sich die Eisenspiegel vollkommen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Liess man Eisenspiegel in Wasser an der Luft liegen, so oxydierten sie sich bald zu gelbbraunen Flocken.

Scherben von Eisenspiegeln wurden in Bichromatschwefelsäure gegeben. Sie blieben hierin tagelang unverändert. Selbst beim Anwärmen der Säure auf 90° lösten sie sich nicht. Erst bei 110° erfolgte langsame Lösung. Im allgemeinen wurden Scherben von Eisenspiegeln in verdünnter Salpetersäure gelöst, während konzentrierte Salpetersäure die Eisenspiegel passivierte und äusserlich unverändert liess.

Es wurden nun die in Salpetersäure passivierten Eisenspiegel mit passiviertem Eisendraht hinsichtlich ihres Verhaltens in verschieden konzentrierten Salpetersäuren verglichen. Es ergab sich, dass sich die Spiegel im allgemeinen in gleicher Weise wie der Eisendraht verhielten[2]. Nur darin zeigte sich ein Unterschied, der wohl auf die verminderte elektrische Leitfähigkeit der Spiegel zurückzuführen war, dass in der Säure vom spez. Gewicht 1·40 sich die Eisenspiegel durch Berührung mit aktivem Eisenmetall nicht aktivieren liessen, während auf Eisendraht sich unter diesen Umständen eine fortschreitende Aktivierungswelle ausbreitete, die nach einigen Sekunden wieder verschwand. Im einzelnen erkennt man das passive Verhalten von Eisenspiegeln und Eisendraht aus der Tabelle 1.

Tabelle 1. Vergleich von Eisenspiegeln und Eisendraht.

Spiegel Nr.	Passivierung	Prüfung in	Verhalten	Aktivierung	Verhalten von Eisendraht
1	in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$	$HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$	unverändert	nicht aktivierbar	nicht aktivierbar
2	in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$	$HNO_3 \cdot 1{\cdot}20$	unverändert	aktivierbar	aktivierbar
3	in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$	$HNO_3 \cdot 1{\cdot}09$	Lösung nach 2 Minuten	vor der Lösung aktivierbar	vor der Lösung aktivierbar
4	in Luft	$HNO_3 \cdot 1{\cdot}40$	unverändert	nicht aktivierbar	Aktivierungswelle
5	in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}40$	$HNO_3 \cdot 1{\cdot}20$	unverändert	aktivierbar	aktivierbar

[1]) Sehr schön liess sich beobachten, dass die Farben wesentlich heller von der Glasseite her erschienen. Dies beruht darauf, dass an der Grenzfläche Glas-Eisenoxyd weniger Licht reflektiert wird als an der Grenzfläche Eisenoxyd-Luft. Bei Betrachtung von der freien Oberfläche aus wird von den beiden zur Interferenz gelangenden Strahlen der an sich schon lichtschwächere, an der Grenzfläche des Oxyds gegen Glas reflektierte noch durch die Absorption in der Oxydschicht geschwächt, so dass bei der Interferenz nur unvollkommene Auslöschung stattfindet und mithin nur matte Farben entstehen können. Bei Betrachtung von der Glasseite wird dagegen das an der Grenzfläche gegen Luft reflektierte stärkere Licht durch die Reflexion und die Absorption in der Schicht geschwächt, so dass in diesem Falle die lebhafteren Farben auftreten.

[2]) Ralph und Lillie, Journ. of gen. physiol. **3**, 107 (1920); **7**, 473 (1925); Science **48**, 51 (1918); Journ. Phys. Chem. **24**, 165 (1920).

Passivitätsuntersuchungen.

Eine merkwürdige Beobachtung wurde an einem Eisenspiegel gemacht, der unmittelbar nach seiner Entstehung mit Kanadabalsam abgedeckt worden war, bevor noch irgendwelche Luft mit ihm in Berührung kommen konnte. Wurde der Kanadabalsam mit Benzol entfernt und der Spiegel unmittelbar in Passivierungssäure gelegt, so ging sämtliches Eisen sofort in Lösung.

Diese zufällig gemachte Beobachtung bildete den Ausgangspunkt für weitere planmässige Passivitätsuntersuchungen. Es schien nämlich die Frage einer näheren Untersuchung wert, welchen Einfluss die Luft auf die Passivierung eines Eisenspiegels in Salpetersäure hätte. Die Frage wurde in der Weise zu lösen gesucht, dass Eisenspiegel hergestellt wurden, von denen die einen sorgfältig vor Luft geschützt wurden, während die anderen absichtlich mit Luft in Berührung gebracht wurden. Beide Spiegel wurden dann mit konzentrierter Salpetersäure zusammengebracht.

Die Versuche ergaben tatsächlich, dass die vor Luft geschützten Eisenspiegel in passivierender Salpetersäure gelöst wurden, dass dagegen diejenigen Eisenspiegel, die mit Luft in Berührung gekommen waren, unverändert blieben. Auch noch in anderen Beziehungen zeigten sich Unterschiede zwischen den beiden Arten von Spiegeln.

1. Die Merkmale des unterschiedlichen Verhaltens von Vakuum- und Luftspiegeln.

Was die Ausführung der Versuche im einzelnen anbetrifft, so wurden die Eisenspiegel in kleinen zylindrischen Glaskölbchen von 1·2 cm Durchmesser und 7 cm Länge hergestellt. Nachdem die Zersetzungsgase abgesaugt waren, wurden diejenigen Spiegel, die vor jeglicher Luft geschützt werden sollten, die sogenannten „Vakuumspiegel“, abgeschmolzen. Die anderen, „Luftspiegel“, wurden durch Einlassen von trockner kohlensäurefreier Luft durch Hahn H_3 (siehe Fig. 1) mit Luft in Berührung gebracht. Nach deren Absaugen wurden auch sie von der Apparatur abgeschmolzen.

Zur Untersuchung der Spiegelkölbchen wurden die zugeschmolzenen Enden mit dem Glasmesser angeritzt und in einem mit Salpetersäure gefüllten starkwandigen Gefässe — in einem kleinen Tintenfässchen — abgebrochen. Dabei füllten sich die Spiegelkölbchen mit der Säure momentan oder mit beobachtbarer Geschwindigkeit, je nach der Grösse

der Einströmöffnung. Die Salpetersäure wurde in drei verschiedenen Konzentrationen verwendet, als „Passivierungssäure“, als „mittlere Säure“ und als „Prüfsäure“. Die „Passivierungssäure“ vom spez. Gewicht 1·42 wurde durch Zusammengiessen von rauchender reiner Salpetersäure und reiner konzentrierter Salpetersäure des Handels hergestellt. Die „mittlere Säure“ war eben diese Handelssäure vom spez. Gewicht 1·39 bis 1·40. Die „Prüfsäure“ vom spez. Gewicht 1·20 wurde durch Verdünnen von Handelssäure hergestellt. Die Abwesenheit von Chlorionen wurde in allen Fällen mit Silbernitrat nachgewiesen.

Bei der Ausführung der Versuche erwies es sich als notwendig, auf die Geschwindigkeit des Füllungsvorganges achtzugeben. Denn war die Öffnung, durch die die Säure in das Kölbchen einströmte, eng genug, so sah man langsam den Meniskus der Flüssigkeit in dem Kölbchen emporsteigen, während dessen der übrige Teil des Spiegels den Dämpfen der Salpetersäure bereits frei ausgesetzt war. Durch eine genügend grosse Einströmöffnung musste dafür gesorgt werden, dass möglichst rasch das Kölbchen gefüllt wurde und dass so die vorherige Einwirkung der Dämpfe unterblieb. Es wurde daher in der Weise gearbeitet, dass die Füllung der Kölbchen für die Beobachtung mit dem Auge momentan verlief.

Unter diesen Bedingungen ergaben mehrfach wiederholte Versuche stets reproduzierbare Resultate:

Die „Luftspiegel“ blieben in „Passivierungssäure“ und in „mittlerer Säure“ vollständig unverändert. In „Prüfsäure“ lösten sie sich ohne weiteres. Die „Vakuumspiegel“ dagegen lösten sich nicht nur in „Prüfsäure“, sondern auch in der „mittleren Säure“ und in „Passivierungssäure“.

Es zeigte sich jedoch, dass die Lösung der „Vakuumspiegel“ in den konzentrierten Salpetersäuren nur innerhalb gewisser Grenzen verlief. Waren die verwendeten Eisenspiegel dünn genug, waren sie etwa noch gut durchsichtig, aber auch schon stark reflektierend, so verschwanden sie sofort vollständig, ohne metallische Reste zu hinterlassen. Waren die Eisenschichten dagegen dicker gewesen, so wurde beim Einfüllen der Passivierungssäure ein deutliches Dünnerwerden der Spiegel beobachtet, ohne dass doch alles Metall vollständig gelöst wurde. So konnten undurchsichtige „Vakuumspiegel“ beim Öffnen in „Passivierungssäure“ durchsichtig werden. Manche Eisenspiegel waren zu dick gewesen. An ihnen selbst konnte man kein Inlösunggehen von Eisen erkennen. Durch Berlinerblau-Reaktion liess sich das gelöste Eisen in der Salpetersäure nachweisen. Ungleichmässig dicke Eisenspiegel ver-

hielten sich in konzentrierter Salpetersäure derart, dass nur die dünneren Stellen vollständig gelöst wurden, dass dagegen an den dickeren Stellen Eisen zurückblieb. Auf eine Verschiedenheit der Feinstruktur mochte es wohl zurückzuführen sein, wenn Vakuumspiegel von scheinbar gleicher Dicke sich doch in verschiedenem Masse lösten.

Die beschriebene Lösung der „Vakuumspiegel" geschah momentan in dem Augenblicke, in dem die Spiegelkölbchen mit der konzentrierten Säure gefüllt wurden. Es war nun noch ein weiterer Lösungsvorgang zu unterscheiden, der in der Folge einsetzte, bedeutend langsamer verlief und der auch bei den „Luftspiegeln" auftrat. Er bestand darin, dass sich die beim ersten Lösungsprozess ungelöst gebliebenen Eisenreste der „Vakuumspiegel" in gleicher Weise, wie die von vornherein ungelöst gebliebenen „Luftspiegel" beim Verweilen in konzentrierter Salpetersäure sehr langsam auflösten. Je nach der Dicke der Spiegel war dann sämtliches Eisen nach einem oder mehreren Tagen fortgelöst und die blanke Glasfläche übrig geblieben.

Das unterschiedliche Verhalten in „Passivierungssäure", das Inlösunggehen der „Vakuumspiegel" und das Unverändertbleiben der „Luftspiegel" konnte als das ausgeprägteste Unterscheidungsmerkmal von „Luft-" und „Vakuumspiegeln" angesehen werden.

Der Unterschied der verschiedenen Spiegel kam jedoch auch in ihrem Verhalten gegenüber den Dämpfen der Salpetersäure zum Ausdruck. Dies Verhalten wurde dadurch geprüft, dass „Vakuum-" und „Luftspiegel" durch besonders enge Öffnungen gefüllt wurden. Während so die Kölbchen sich in verschieden langen Zeiten von 25 Sekunden bis zu 100 Minuten mit der Säure füllten, konnte man die Einwirkung der Säuredämpfe auf die Spiegel beobachten. Es zeigte sich, dass auch hier die „Vakuumspiegel" leichter angreifbar waren als die „Luftspiegel". Die Dämpfe der konzentrierten Säuren zerstörten stets durch Oxydation die „Vakuumspiegel" auf ihrer ganzen Fläche, nur an dickeren Stellen des Spiegels liessen sie Metallreste übrig. Die „Luftspiegel" dagegen wurden von den Dämpfen der konzentrierten Säure innerhalb der untersuchten Zeiten im ganzen unverändert gelassen, nur zahlreiche kreisrunde Löcher frassen sich in den Spiegel ein und vergrösserten sich langsam gleichmässig. Erst nach Füllung des ganzen Kölbchens mit der Säure kam auch das Wachstum der Löcher zum Stillstand. Die Menge der auftretenden Löcher war von Spiegel zu Spiegel verschieden. Einige „Luftspiegel" wurden jedoch von den Säuredämpfen auch auf grösseren Flächen gleichzeitig und nicht so sehr an vereinzelten Stellen aufgelöst. Es ergab sich also, dass das Verhalten

gegenüber den Dämpfen der konzentrierten Säuren für „Vakuum-“ und „Luftspiegel“ nicht in so eindeutiger Weise verschieden war.

Die Dämpfe der „Prüfsäure“ sodann liessen die „Luftspiegel“ unversehrt, die „Vakuumspiegel“ wurden von ihnen an einzelnen Stellen angegriffen, an denen sich langsam wachsende kreisrunde Löcher aus den Spiegeln lösten.

Das Verhalten der Spiegel bei ihrer Auflösung in „Prüfsäure“ gab weiter einen bemerkenswerten Unterschied. Es zeigte sich nämlich, dass „Luftspiegel“ von der Säure nach einer Verzögerungsfrist gelöst wurden, während „Vakuumspiegel“ sofort beim Zusammentreffen mit der Säure sich zu lösen begannen. Dies Verhalten kam darin zum Ausdruck, dass bei momentaner Füllung der Spiegelkölbchen mit „Prüfsäure“ der „Vakuumspiegel“ sofort zusehends dünner wurde und sich löste, während der „Luftspiegel“ einige Sekunden lang vollständig unverändert blieb und dann auf einmal verschwand. Verlief die Füllung der Kölbchen mit beobachtbarer Geschwindigkeit, so sah man, dass die im Kölbchen aufsteigende „Prüfsäure“ den „Vakuumspiegel“ sofort bei Berührung löste, dass dagegen beim „Luftspiegel“ eine zusammen mit der aufsteigenden Säure mitwandernde Zone (von 1 cm Breite) zu sehen war, die von der Flüssigkeit bedeckt, aber noch nicht gelöst war.

Die Tabelle 2 enthält eine Übersicht über die unterscheidenden Merkmale im Verhalten von „Vakuum-“ und „Luftspiegeln“ gegenüber Salpetersäure und ihren Dämpfen.

Es war zweckmässig, den Zustand, in dem sich ein Eisenspiegel ursprünglich befand, als „Vakuumaktivität“ zu bezeichnen. Als ihr Kennzeichen galt das Inlösunggehen des Eisens in „Passivierungssäure“.

Der durch Lufteinwirkung hervorgebrachte Zustand wurde als „Luftpassivität“ bezeichnet, wenn man ihn der „Vakuumaktivität“ gegenüberstellte. Da jedoch die „Luftspiegel“ noch aktiv im gewöhnlichen Sinne waren, so wurde derselbe Zustand auch „gewöhnliche Aktivität“ oder „Luftaktivität“ genannt, wenn man den Gegensatz zu den in Säure passivierten Spiegeln im Auge hatte. Das Kennzeichen der „Luftaktivität“ bzw. der „Luftpassivität“ war also gegeben durch die Löslichkeit des Eisens in „Prüfsäure“ und seine Unlöslichkeit in „Passivierungssäure“.

Als „Säurepassivität“ oder „Passivität“ schlechthin galt der durch „Passivierungssäure“ hervorgebrachte Zustand des Eisens, als dessen Charakteristikum wie üblich die Unlöslichkeit in „Prüfsäure“ angesehen wurde.

Tabelle 2. Vergleich von Luft- und Vakuumspiegeln.

Versuch Nr.	Prüfung in HNO_3 spez. Gew.	Füllungszeit	Verhalten im Dampf	Verhalten in der Säure
		Vakuumspiegel		
1	1·20	mom.	—	Lösung
2a	1·20	25 Sekunden	Bildung von Löchern	Lösung
2b	1·20	20 Minuten	Bildung von Löchern	Lösung
3	1·40	mom.	—	Lösung[1]
4a	1·40	10 Sekunden	Oxydation[1]	keine weitere Veränderung
4b	1·40	2 Minuten	Oxydation[1]	keine weitere Veränderung
5	1·42	mom.	—	Lösung[1]
6	1·42	10 Minuten	Oxydation[1]	keine weitere Veränderung
		Luftspiegel		
7	1·20	mom.	—	Lösung
8a	1·20	10 Sekunden	keine Veränderung	Lösung mit Verzögerung
8b	1·20	40 Minuten	keine Veränderung	Lösung mit Verzögerung
9	1·40	mom.	—	keine Veränderung
10a	1·40	10 Sekunden	Bildung von Löchern	keine weitere Veränderung
10b	1·40	5 Minuten	Bildung von Löchern[2]	keine weitere Veränderung
11	1·42	mom.	—	keine Veränderung
12a	1·42	10 Sekunden	Bildung von Löchern	keine weitere Veränderung
12b	1·42	100 Minuten	Bildung von Löchern[2]	keine weitere Veränderung

2. Die Beständigkeit der Vakuumaktivität.

Zur Feststellung, welchen Einfluss andere Gase als Luft auf die Vakuumaktivität des Eisens hätten, wurden Vakuumspiegel mit Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff in Berührung gebracht, bevor ihr Verhalten in Salpetersäure geprüft wurde.

Zur Ausführung der Versuche mit Kohlensäure wurde an die Vakuumapparatur bei E (siehe Fig. 1) eine Anlage zur Entwicklung von Kohlensäure angeschmolzen. In einem schwer schmelzbaren Glasrohre konnte aus Magnesiumkarbonat durch Erhitzen Kohlensäuregas entwickelt werden. Das Entwicklungsrohr stand in Verbindung mit einem in Quecksilber getauchten Sicherheitsrohr von Barometerhöhe, das gleichzeitig als Manometer diente. In zwei mit Calciumchlorid und einem mit Phosphorpentoxyd gefüllten U-Rohre wurde das Gas getrocknet. Durch mehrmaliges Entwickeln von wenig Kohlensäure und Evakuieren war die Anlage luftfrei gemacht worden. Nachdem Vakuumspiegel hergestellt und die Zersetzungsgase abgesaugt waren, wurde reichlich Kohlensäure entwickelt und in die Apparatur gelassen. Nach 10 bis 65 Minuten Verweilens der Eisen-

[1]) Metallreste blieben an dickeren Stellen erhalten.

[2]) In einigen Fällen Oxydation auf grösseren Flächen.

spiegel in der Kohlensäureatmosphäre wurde das Gas wieder abgesaugt. Darauf konnten die Spiegel zum Zwecke ihrer Untersuchung in Salpetersäure abgeschmolzen werden.

Zu den Versuchen mit Wasser wurde bei E an die Vakuumapparatur ein Glaskölbchen angesetzt, das mit luftfreiem Wasser gefüllt wurde. Die Füllung geschah in der Weise, dass aus einem angeschmolzenen Claisen-Kolben Wasser im Vakuum in das Vorratsgefäss destilliert wurde, worauf der Claisen-Kolben wieder entfernt wurde. Waren darauf Vakuumspiegel hergestellt und die Zersetzungsgase abgesaugt worden, so wurde zur ganz sicheren Entfernung von Luft, die möglicherweise im Laufe der Tage in das Vorratsgefäss eingedrungen sein konnte, jeweils Wasserdampf abgesaugt, bis ein sichtbarer Teil des Wasservorrates verdampft war. Dann erst liess man den Wasserdampf an die Spiegel herantreten. In einigen Versuchen wurden durch Kühlen der Spiegelkölbchen beträchtliche Mengen von Wasser auf der Eisenoberfläche verdichtet. Nach verschiedenen Zeiten von 10 Minuten bis zu 2 Stunden saugte man den Wasserdampf und das kondensierte Wasser wieder ab. In einem Falle wurde zur ganz sicheren Entfernung allen Wassers der Spiegelkolben im Vakuum auf 210° erhitzt. Das Erwärmen erwies sich jedoch als unnötig, da sich dieser Versuch in seinem Ergebnis nicht von den anderen unterschied. War das Vakuum wieder hergestellt (etwa $6 \cdot 10^{-3}$ mm), so wurden die Spiegelkölbchen zum Zwecke ihrer weiteren Untersuchung abgeschmolzen.

Für die Versuche mit Stickstoffspiegeln verwandte man sauerstofffreien Stickstoff, der nach einem von Kautsky und Thiele angegebenen Verfahren hergestellt war[1]). Ein pipettenähnliches, durch zwei Glashähne verschliessbares Transportgefäss von etwa

Tabelle 3. Tabelle der CO_2-Spiegel.

Nr.	Berührung mit CO_2		Füllungszeit	HNO_3 sp. G.	Lösung?	Metallreste?	Hauche?
1	10 Min.	—	mom.	1·42	Lösung	nein	ja
2	10 Min.	—	mom.	1·42	Lösung	an dickeren Stellen	ja
3	10 Min.	—	mom.	1·42	Lösung	an dickeren Stellen	ja
4	40 Min.	—	mom.	1·42	Lösung	an dickeren Stellen und lösten sich nach 2 Tagen (Nr. 4 und 5)	Nach Lösung der Metallreste blieben keine Hauche zurück (Nr. 4 und 5)
5	40 Min.	—	mom.	1·42	Lösung		
6	45 Min.	—	mom.	1·42	Lösung	an dickeren Stellen	ja
7	45 Min.	—	mom.	1·20	Lösung	nein	nein
8	65 Min.	—	25 Sek.	1·42	Oxydation durch Dämpfe	an dickeren Stellen	ja
9	65 Min.	—	15 Sek.	1·20	Lösung nur in der Säure	nein	ja
10	10 Min.	Luft eingedrungen	mom.	1·42	keine Lösung	—	—

1) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **152**, 342 (1926).

Tabelle 4. Tabelle der H_2O-Spiegel.

Nr.	Spiegel	Berührung mit H_2O Min.	Füllungszeit	HNO_3 sp. G.	Lösung?	Metallreste?	Hauch?
1	—	65	mom.	1·42	unvollkommen	Sp. dünner gewd.	—
2	—	10	mom.	1·42	Lösung	ja	ja
3	dünn	35 con.[1]	mom.	1·42	Lösung	ja	ja
4	dick	100	mom.	1·42	unvollkommen	Sp. dünner gewd.	—
5	dünn	100 con.	mom.	1·42	Lösung	ja	ja
6	dick	30 con.[2]	mom.	1·42	Lösung	nein	ja
7	ungleichm.	75 con.	≈ 1 Min.	1·42	Oxydation durch Dämpfe	ja	—
8	dünn	35 con.	mom.	1·40	Lösung	ja	ja
9	dick	100 con.	mom.	1·40	Lösung	ja	ja
10	—	120	mom.	1·20	Lösung	—	—
11	—	10	mom.	1·20	Lösung	ein schwacher	—
12	dick	100 con.	mom.	1·20	Lösung	metallischer[3])	ja
13	ungleichm.	75 con.	30 Sek.	1·20	Lösung nur in Säure	Hauch löste sich erst nach 5 Sek.	ja
14	dick	—	mom.	1·42	unvollkommen	Sp. dünner gewd.	—
15	—	—	mom.	1·20	Lösung	—	—

Tabelle 5. Tabelle der N_2-Spiegel.

Nr.	Spiegel	Berührung mit N_2 Stunden	Öffnungszeit	HNO_3 sp. G.	Lösung?	Metallreste?		Hauch?
1	gleichmässig	18	mom.	1·42	Lösung	—	—	ja
2	dick	18	mom.	1·42	Lösung	ja	—	ja
3	ungleichm.	$2^1/_2$	mom.	1·42	keine Lösung	—	Luft eingedrungen	—
4	ungleichm.	48	mom.	1·42	Lösung	ja	—	ja
5	sehr dick	17	mom.	1·42	keine erkennbare Lösung	—	—	—
6	ungleichm.	$2^1/_2$	mom.	1·40	keine Lösung	—	Luft eingedrungen	—
7	ungleichm.	48	mom.	1·40	Lösung	ja	—	ja
8	sehr dick	17	mom.	1·20	Lösung	ein schwacher metallischer Hauch löste sich erst nach kurzer Zeit		

[1]) In den mit con. bezeichneten Fällen hatte sich Wasser auf dem Spiegel kondensiert.
[2]) Der Spiegel nach Absaugen der H_2O im Vakuum 20 Minuten auf 210° erhitzt.
[3]) Diese Erscheinung wurde nicht weiter untersucht.

500 cm³ Inhalt wurde an der Stickstoffdarstellungsanlage mit dem gereinigten Stickstoff unter einem Überdrucke von ungefähr 20 cm gefüllt und darauf an der Vakuumapparatur bei *E* angeschmolzen. Nach dem Entfernen der Luft aus der Apparatur und dem Absaugen der Zersetzungsgase nach eingetretener Spiegelbildung wurde der Stickstoff in die Apparatur eingelassen. Die Spiegel blieben verschieden lange Zeiten, von 2 Stunden bis zu 2 Tagen, in der Stickstoffatmosphäre. Nach dem Evakuieren wurden die Eisenspiegel abgeschmolzen und in Salpetersäure geprüft.

Wie man aus den Tabellen 3, 4 und 5 im einzelnen erkennt, verhielten sich die mit Kohlensäure, Wasser und Stickstoff behandelten Eisenspiegel bei ihrer Löslichkeit in Salpetersäure, ihrer Angreifbarkeit gegenüber den Säuredämpfen und ihrer Empfindlichkeit gegenüber Lufteinwirkung durchaus wie Vakuumspiegel. Die Vakuumaktivität besass also eine beträchtliche Beständigkeit, soweit nur jeglicher freie Sauerstoff von den Spiegeln ferngehalten wurde.

Zur Untersuchung wie sich Vakuumspiegel bei längerem Verweilen in luftfreiem Wasser verhielten, wurden Vakuumspiegel mit ausgekochtem Wasser gefüllt und vor Luft geschützt aufbewahrt. Das Eisen blieb monatelang im Wasser unverändert, nur verlor es allmählich seine zusammenhängende Struktur und löste sich von der Gefässwand in kleinen Metallflitterchen los, die nach einem Jahre allerdings sehr deutliche bunte Anlauffarben zeigten. Bei Anwesenheit von Luft oxydierten sich die Eisenspiegel im Wasser jedoch sehr bald vollkommen.

3. Über die Beständigkeit der Luftpassivität.

Weiterhin erhoben sich die Fragen, ob Luft schlechthin oder nur unter gewissen Bedingungen die Vakuumaktivität zerstören könnte und sodann, welchen Grad von Beständigkeit die Luftpassivität besass.

Zur Feststellung, welchen Einfluss die Dauer der Lufteinwirkung für das Eintreten der Luftpassivität hätte, wurden Vakuumspiegel verschieden lange Zeiten, von 66 Stunden bis zu 10 Sekunden herab, mit Luft in Berührung gebracht und dann evakuiert. In einigen Fällen wurde sehr anhaltend bei einem hohen Vakuum von weniger als $1 \cdot 10^{-3}$ mm Quecksilberdruck evakuiert. Bei anderen Versuchen wurde auf ein möglichst rasches Arbeiten achtgegeben, damit von dem ersten Luftzutritt an bis zur Untersuchung des Spiegels möglichst wenig Zeit verstreichen konnte. Die Eisenspiegel wurden in Passivierungssäure geprüft und alle blieben unverändert, ein Zeichen, dass in allen Fällen der luftpassive Zustand eingetreten war (siehe Tabelle 6). Diese Tatsachen zusammen mit der gelegentlichen Beobachtung einer äussersten Empfindlichkeit der Vakuumspiegel gegenüber kleinsten Luftmengen führten zum Ergebnis, dass die Vakuumaktivität bei der geringsten

Tabelle 6. **Beständigkeit der Luftpassivität beim Evakuieren.**

Zahl der Spiegel	Berührung mit Luft	Luftdruck	Evakuieren	Erreichter Gasdruck	In $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$
1	66 Std.	1 Atm.	2 Std.	$1{\cdot}10^{-3}$ mm	keine Lösung
1	20 Min.	1 Atm.	1 Std.	$1{\cdot}10^{-3}$ mm	keine Lösung
1	10 Min.	1 Atm.	1 Std.	$1{\cdot}10^{-3}$ mm	keine Lösung
1	2 Min.	1 Atm.	1 Std.	$1{\cdot}10^{-3}$ mm	keine Lösung
2	≈ 0 Min.	1 Atm.	2 Min.	1 cm	keine Lösung
2	≈ 0 Min.	$^1/_4$ Atm.	10 Sek.	1 cm	}
			3 Min.	$6{\cdot}10^{-2}$ mm	} keine Lösung
			$1^1/_4$ Std.	$4{\cdot}10^{-3}$ mm	}
2	10 Sek.	$^1/_4$ Atm.	20 Sek.	< 1 cm	keine Lösung

Einwirkung von Sauerstoff — um diesen Bestandteil konnte es sich nur handeln — verloren ging und dass die eingetretene Luftpassivität selbst durch energisches Evakuieren nicht wieder beseitigt werden konnte.

In diesem Zusammenhange schien ein Vergleich mit den durch Säure passivierten Spiegeln lohnend. Man konnte auch hier die Frage stellen, ob die durch Salpetersäure hervorgerufene Passivität beim Absaugen der Säure bestehen bleiben oder verloren gehen würde. Dies liess sich auf ganz ähnliche Weise wie bei Luftspiegeln prüfen. Es wurden Luftspiegel hergestellt und in Passivierungssäure passiviert. Die Säure wurde wieder abgegossen; zu ihrer vollständigen Entfernung wurden die Spiegelkölbchen an der Vakuumapparatur evakuiert. Für die Ausführung des Absaugens war es dabei nötig, zum Schutze der Quecksilberpumpe ein mit Ätzkali gefülltes Rohr zwischen die passivierten Kölbchen und die Vakuumapparatur einzuschmelzen. Das Vakuum hielt sich trotz längerem Absaugen konstant auf 0·1 mm Quecksilberdruck, wohl wegen des eigenen Dampfdruckes des feuchten Ätzkalis.

Während einige Eisenspiegel beim Absaugen der Säure unverändert blieben, bildeten sich an anderen mehr oder weniger zahlreich runde Löcher, die langsam in regelmässiger Kreisform wuchsen, solange als die Eisenspiegel noch feucht waren. Das Auftreten und Wachsen der kreisrunden Löcher erinnerte in ganz auffallender Weise an das Verhalten der Luftspiegel bei längerer Einwirkung von konzentrierten Säuredämpfen. Irgendwelche notwendigen Bedingungen für das Auftreten der Löcher und ihre Häufigkeit liessen sich nicht auffinden. Eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen konnte nicht gegeben werden. Es lag aber nahe, die leichte Angreifbarkeit der Eisenspiegel an vereinzelten Stellen auf daselbst vorhandene Fremdstoffe, möglicherweise Quecksilberspuren, zurückzuführen. Es muss zugegeben werden, dass der Quecksilberdampf niemals durch Ausfrieren entfernt wurde, dies liess sich bei der Spiegelbildung allerdings auch gar nicht ausführen, da dann der Karbonyldampf gleichfalls ausgefroren wäre.

Die evakuierten Spiegelkölbchen wurden in Salpetersäure von den verschiedenen Konzentrationen geöffnet. Wie Tabelle 7 zeigt, verhielten sich alle Eisenspiegel, auch diejenigen, auf denen sich während des Absaugens Löcher gebildet hatten, hinsichtlich ihrer Unlöslichkeit und Aktivierbarkeit in Salpetersäure durchaus wie säurepassivierte Spiegel. Die Säurepassivität konnte also durch Absaugen der Passivierungssäure nicht zerstört werden.

Tabelle 7.

Beständigkeit der Säurepassivität beim Absaugen der Säure.

Nr.	Passivierung		Lochbildung beim Evakuieren	HNO_3 spez. Gew.	Lösung?	Aktivierung?
	in Luft	in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$				
1	60 Min.	1—3 Min.	viele Löcher	1·20	keine Lösung	aktivierbar
2	60 Min.	1—3 Min.	ein Loch	1·20	keine Lösung	aktivierbar
3	20 Min.	25—30 Min.	keine Löcher	1·40	keine Lösung	nicht aktivierbar
4	5 Min.	1 Min.	keine Löcher	1·42	keine Lösung	nicht aktivierbar
5	20 Min.	25—30 Min.	drei Löcher	1·42	keine Lösung	nicht aktivierbar

Eine weitere Frage war die, ob durch Evakuieren und gleichzeitiges Erhitzen Luftspiegeln die Vakuumaktivität wiedergegeben werden könnte.

Zur Ausführung dieser Versuche wurden Vakuumspiegel verschieden lange Zeiten der Luft ausgesetzt. Dann wurden sie evakuiert, und wenn der Druck auf ungefähr 10^{-3} mm gesunken war, $1^1/_2$ Stunden lang bis auf 280° C erhitzt. Darauf wurden die Spiegel abgeschmolzen und in Passivierungssäure geprüft. Die untersuchten Spiegel lösten sich in der Säure mehr oder weniger (siehe Tabelle 8). Dabei erwies sich der Betrag der Löslichkeit abhängig von der vorhergehenden Dauer der Lufteinwirkung. Wenn diese Feststellung vielleicht nicht nur zufälligen Wert hatte, so würde sich der Schluss ergeben, dass die Luftpassivität durch Erhitzen im Vakuum um so schwerer beseitigt werden konnte, je länger der Spiegel vorher mit Luft in Berührung gewesen war. Jedenfalls ergab sich ganz gewiss, dass durch Erhitzen von Luftspiegeln im Vakuum Vakuumaktivität wieder hergestellt werden konnte.

Tabelle 8.

Unbeständigkeit der Luftpassivität beim Erhitzen im Vakuum.

Nr.	Berührung mit Luft	Im Vakuum erhitzt		Prüfung in HNO_3 spez. Gew.	Lösung?	
		Dauer	Temperat. in Grad			
1	30 Min.	1 Std.	255	1·42	Lösung	brauner Hauch
2	60 Min.	$1^1/_2$ Std.	280	1·42	unvollkomm. Lös.	Sp. dünner geword.
3	60 Min.	$1^1/_2$ Std.	280	1·42	unvollkomm. Lös.	Sp. dünner geword.
4	$16^3/_4$ Std.	$1^1/_4$ Std.	270	1·42	geringe Lösung	Sp. nur wenig dünner geworden
5	11 Tage	1 Std.	245	1·42	keine Lösung	—

Zum Vergleich wäre es auch wichtig gewesen, zu wissen, ob auch die Säurepassivität durch Erhitzen von passivierten Spiegeln im Vakuum aufgehoben werden könnte. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Luftspiegel hergestellt und in Passivierungssäure passiviert. Die Säure wurde abgegossen, und die Spiegelkölbchen wurden sehr schnell mehrmals mit Wasser nachgewaschen und zum Teil noch mit Alkohol und Äther gespült. An der Quecksilberpumpe wurden sie dann evakuiert und bei einem Vakuum von ungefähr 10^{-3} mm Druck $1^1/_2$ Stunden lang auf ungefähr 275° C erhitzt, worauf sie abgeschmolzen und weiter untersucht wurden.

Einige Spiegel waren jedoch nicht im Vakuum erhitzt worden, an ihnen sollte festgestellt werden, welchen Einfluss das Spülen allein auf das Bestehenbleiben der Passivität hätte. Es ergab sich an ihnen, dass Spülen bereits die Aufhebung der Säurepassivität bewirkte. Die Spiegel lösten sich in Prüfsäure, während sie in Passivierungssäure unverändert blieben.

Dies aktive Verhalten der passivierten Spiegel war nicht ohne weiteres zu erwarten gewesen. Zwar verhielt sich passiviertes Eisen stets so (siehe Tabelle 1), dass es sich in verdünnterer Salpetersäure nach einiger Zeit von selbst aktivierte und löste. Aber wenn auch beim Ausspülen der Spiegelkölbchen aus der den Spiegel noch benetzenden Passivierungssäure und dem Wasser sich eine verdünnte Salpetersäure gebildet haben konnte, so war doch niemals während des Ausspülens ein sichtbares Aktivwerden und Inlösunggehen des Spiegels beobachtet worden. Die Versuche sodann mit den weiterhin erhitzten Spiegeln ergaben im allgemeinen auch nur, dass die Säurepassivität verschwunden war. In der Tabelle 9 sind die Versuche im einzelnen dargestellt.

Tabelle 9. **Unbeständigkeit der Säurepassivität beim Spülen und Evakuieren.**

Nr.	Passiviert in HNO_3 spez. Gew.	Gewaschen mit	Im Vakuum erhitzt		Geprüft in HNO_3 spez. G.	Lösung?	
			Dauer	Temperat. in Grad			
1	1·42	H_2O-Alkohol-Äther	—	—	1·20	Lösung	brauner Hau
2	1·42	H_2O	—	—	1·20	Lösung	brauner Hau
3	1·42	H_2O-Alkohol-Äther	—	—	1·42	keine Lösung	—
4	1·42	H_2O-Alkohol-Äther	$1^1/_2$ Std.	275	1·20	Lösung	brauner Hau
5	1·42	H_2O-Alkohol-Äther	1 Std.	245	1·20	Lösung	brauuer Hau
6	1·42	H_2O-Alkohol-Äther	$1^1/_4$ Std.	275	1·42	teilweise Lös.	Sp. dünner ge
7	1·42	H_2O	$1^3/_4$ Std.	275	1·42	keine Lösung	—
8	2 mal in 1·42	H_2O-Alkohol-Äther	$1^1/_4$ Std.	270	1·42	keine Lösung	—

Auf die Frage nach der Beständigkeit der Luftpassivität ergab sich also die Antwort, dass durch Evakuieren allein keine Vakuumaktivität wiedergewonnen werden konnte, wohl aber in einzelnen Fällen durch Evakuieren und Erhitzen im Vakuum.

Dehnte man die Frage auch auf die Säurepassivität aus, so konnte man hinzufügen: Die Säurepassivität blieb bestehen beim Trocknen

der Spiegel durch Absaugen der Passivierungssäure, sie ging verloren beim Trocknen der Spiegel und Evakuieren nach vorangegangenem Spülen mit Wasser.

4. Über die Bildung von braunen Hauchen.

Im Verlaufe der vorhergehend beschriebenen Versuche wurde beobachtet, dass oft nach der Lösung von Eisenspiegeln in Salpetersäure hauchfeine bräunliche Häute an der Glaswand ungelöst blieben. Diese Erscheinung hing möglicherweise mit dem passiven Verhalten der Spiegel zusammen; es wurde deshalb auf die näheren Bedingungen der Bildung und auf die Eigenschaften der Hauche achtgegeben.

Was zunächst die Entstehung der Hauche anbetrifft, so bildeten sich diese am auffallendsten bei der Lösung von Vakuumspiegeln und den mit Kohlensäure, Wasser oder Stickstoff behandelten Eisenspiegeln in Passivierungssäure. Goss man die Säure ab, so sah man an Stelle des verschwundenen Spiegels, einen im allgemeinen deutlich ausgebildeten braunen, oft schmutzig aussehenden Hauch, der sich durch Spülen mit Wasser, Alkohol und Äther nicht entfernen liess. Braune Hauche von hellerem und saubererem Aussehen blieben auch bei der Lösung bzw. Aktivierung von säurepassivierten Eisenspiegeln in Prüfsäure übrig. Indessen war es hierbei gelegentlich nicht möglich, überhaupt einen unlöslichen Hauch mit Sicherheit festzustellen. In der Tabelle 10 finden sich einige Angaben über das Auftreten von braunen Hauchen. Wie man sieht, liessen sich stärkere Hauche auch in Prüfsäure erhalten, wenn die Eisenspiegel vorher mehrmals abwechselnd passiviert und aktiviert worden waren. Ferner konnte man stärkere Hauche auch dadurch künstlich herstellen, dass man frische Hauche auf bereits vorhandenen oder auf passivierten Eisenspiegeln sich bilden liess.

In den genannten Fällen durfte man sicherlich irgendeine Einwirkung der Passivierungssäure auf die Spiegel für die Bildung der Hauche verantwortlich machen. Ob auch Luftwirkung allein das Entstehen von unlöslichen Hauchen veranlassen konnte, lässt sich noch nicht sicher sagen; einige Andeutungen sprechen jedoch dafür (z. B. Tabelle 10, vgl. Nr. 12 und 14). Aber auch eine vorherige Berührung der Eisenspiegel mit Säuredämpfen konnte deutliche Hauche hervorrufen. So blieben bei der Oxydation der Vakuumspiegel durch die Dämpfe der Passivierungssäure gut ausgebildete braune Hauche übrig. Desgleichen hinterliessen Vakuumspiegel, die der Einwirkung der Prüfsäuredämpfe einige Sekunden lang ausgesetzt gewesen waren, nach der Lösung in Prüfsäure deutliche braune Hauche.

Was die Beschaffenheit der Hauche anbetraf, so konnte man öfters schon ohne weiteres erkennen, und eine Betrachtung unter dem Mikroskop bestätigte dies stets, dass die tiefere Dunkelfärbung und das schmutzige Aussehen der „Passivierungshauche" in der Hauptsache auf ungelöst gebliebene kleinere oder grössere metallische Teilchen zurückzuführen war, die bei den „Prüfsäurehauchen" fehlten, und dass in beiden Fällen stets eine zusammenhängende dünne bräunliche Schicht einen gleichmässigen Untergrund bildete.

Aber auch abgesehen von der verschiedenen Dunkelfärbung durch ungelöste Metallreste waren die Hauche oft von verschiedener Stärke. Sie konnten von Spiegel zu Spiegel verschieden sein, sogar an einem Spiegel, mochte er in Passivierungssäure oder Prüfsäure gelöst worden sein, entsprach die ungleiche Stärke des Hauches oft ganz und gar der Dickenverteilung des Eisenspiegels vor der Lösung, wenn er nicht genügend homogen gewesen war.


Fig. 3.

Über die Bedeutung der Hauche schien eine weitere, unter dem Mikroskop gemachte Beobachtung Auskunft zu geben. Wischte man einen Passivierungshauch, der zahlreiche Metallteilchen enthielt, in Strichen fort, so konnte beobachtet werden, dass die Metallteilchen, die von der Spur des Wischens gekreuzt waren, nicht immer gleichfalls mit fortgewischt wurden, vielmehr öfters in der Bahn des Wischstriches noch vorhanden waren (siehe Fig. 3). Dies Verhalten schien darauf hinzudeuten, dass die ungelösten Metallreste von dem Hauche überdeckt waren.

Tabelle 10. Stärke der braunen Hauche.

Nr.	Behandlung des Spiegels	Lösungsverhalten	Hauch?
1	Luftspiegel	gelöst in 1·20	nicht wahrnehmbar
2	(in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$) passivierter Spiegel . . .	aktiviert in 120	wahrnehmbar
3	(in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$) passivierter Spiegel . . .	aktiviert in 1·20	wahrnehmbar
4	(in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$) u. gespült (H_2O), evakuiert	gelöst in 1·20	wahrnehmbar
5	(in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$) u. gespült (H_2O; Alkohol, Äther)	gelöst in 1·20	wahrnehmbar
6	(in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$) u. gespült (H_2O; Alkohol, Äther) und im Vakuum erhitzt	gelöst in 1·20	wahrnehmbar
7	(in $HNO_3 \cdot 1{\cdot}42$) u. gespült (H_2O; Alkohol, Äther) und im Vakuum erhitzt	gelöst in 1·20	wahrnehmbar
8	N_2-Spiegel	gelöst in 1·40	deutlich M. R.
9	N_2-Spiegel	gelöst in 1·42	deutlich M. R.
10	durch wiederholtes Passivieren, Spülen, Erhitzen 2mal passivierter Spiegel. . . .	aktiviert i. 1·20	deutlich
11	durch wiederholtes Passivieren, Spülen, Erhitzen 3mal passivierter Spiegel. . . .	aktiviert in 1·20	deutlich
12	Vakuumspiegel	gelöst in 1·42	deutlich M. R.
13a	(in 1·42) passivierter Spiegel gespült, im Vakuum erhitzt	z. T. gel. in 1·42	dunkler Hauch, M. R.
13b	die Metallreste von 13a (= 2mal passivierter Spiegel)	aktiviert in 1·20	deutlich
14	Luftspiegel im Vakuum erhitzt	gelöst in 1·42	dunkler Hauch, M. R.
15	Vakuumspiegel auf „Passivierungshauch" abgeschieden	gelöst in 1·42	dunkler Hauch, M. R.
16	Luftspiegel auf passiviertem und im Vakuum erhitzten Spiegel abgeschieden	aktiviert i. 1·20	brauner Hauch
17a	Vakuumspiegel auf passiviertem und im Vakuum erhitzten Spiegel abgeschieden . .	z. T. gel. in 1·42	dunkler Hauch, M. R.
17b	die Metallreste von 17a (= passivierter Spiegel + passivierter Spiegel)	aktiviert in 1·20	brauner Hauch

M. R. = Metallische Reste blieben ungelöst.

Bezeichnungen für zunehmende Hauchstärke:
1. nicht wahrnehmbar
2. wahrnehmbar
3. deutlich
4. Hauch.

Für das chemische Verhalten der Hauche ergab sich, dass sie sich in Passivierungssäure gewöhnlich gleichzeitig mit übrig gebliebenen und passivierten Eisenresten langsam innerhalb einiger Tage fortlösten, während sie in Prüfsäure erhalten blieben. Mit salzsaurer Lösung von Blutlaugensalz liessen sie sich blau färben.

5. Zusammenfassende Betrachtung der Passivitätsuntersuchungen.

Als das hauptsächlichste Ergebnis der Untersuchungen kann festgestellt werden, dass es ausser dem aktiven Zustande des unter gewöhnlichen Bedingungen befindlichen, also mit Luft in Berührung gebrachten Eisens noch einen Zustand von grösserer Aktivität gibt, in dem sich das Eisen befindet, wenn es niemals mit Luft in Berührung kam. Die Tatsache, dass die durch Lufteinwirkung hervorgebrachte Veränderung durch Absaugen der Luft nicht beseitigt und die Vakuumaktivität nicht wieder hergestellt werden kann, zeigt, dass es sich bei der Einwirkung der Luft nicht um einen reversiblen Vorgang, insbesondere auch nicht um einen Adsorptionsvorgang handeln kann[1]).

Die Tatsache der Luftpassivität und die Erfahrung, dass, um sie hervorzubringen, die Einwirkung von Sauerstoff allein nötig ist, stehen mit einer Oxydtheorie der Passivität in bester Übereinstimmung. Wie von diesem Standpunkte aus von Haber und Goldschmidt[2]) und von Krassa[3]) ausgesprochen worden ist, muss man annehmen, dass sich auf Eisen auch im gewöhnlichen „aktiven" Zustande eine Oxydhaut befindet, die sich stets sofort bildet, wenn eine Eisenoberfläche mit Luft in Berührung gebracht wird. Die über die Luftpassivität gemachten Beobachtungen bieten nun eine Stütze für diese Annahme und zeigen, dass die unter dem Einfluss der Luft gebildete Oxydschicht bereits einen Schutz gegen gewisse chemische Angriffe darstellt[4]).

Demnach herrschen am Eisen vollkommen analoge Verhältnisse, wie beim Aluminium[5]), dessen Oberfläche sich bekanntlich in Luft ebenfalls sehr rasch mit einer zusammenhängenden Oxydhaut bedeckt,

[1]) Für eine blosse Adsorption des Sauerstoffes müsste man bei der weit über der kritischen Temperatur liegenden Versuchstemperatur eine starke Druckabhängigkeit erwarten, so dass das adsorbierte Gas beim Evakuieren nicht mehr festgehalten bleiben könnte.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 64 (1906).

[3]) Diss. Karlsruhe S. 56 (1909).

[4]) Als diese Arbeit schon fertig abgeschlossen vorlag, wurden uns die Untersuchungen U. R. Evans [Journ. Chem. Soc. 1020 (1927); auch Nature **118**, 51 (1926)] bekannt. Er hat durch Weglösen des Eisens die Oxydschicht beim passiven Eisen unmittelbar nachgewiesen und vertritt gleichfalls bezüglich der Ursachen der Passivität den von Haber gefassten Standpunkt.

[5]) Liebreich und Wiederholt, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 14 (1925).

so dass das Aluminium unter gewöhnlichen Umständen sich gegen chemische Angriffe so ausserordentlich beständig erweist.

Die im einzelnen gemachten Beobachtungen lassen sich vom Standpunkt einer Oxydhauttheorie tatsächlich einheitlich erklären. Sehr wahrscheinlich ist es sogar, dass die beobachteten unlöslichen Hauche mit der Passivität in einem wesentlichen Zusammenhange stehen, insofern als sie, wie näher ausgeführt werden wird, entweder stark gefaltete Passivierungsschichten oder die ungelösten Überreste von früheren mehrfachen Passivierungsschichten sein können.

Die Tatsache, dass dünne Vakuumspiegel von Passivierungssäure vollkommen, dickere aber unvollkommen gelöst und passiviert werden, beweist, dass konzentrierte Salpetersäure die Fähigkeit besitzt, in zweierlei Weise mit Eisen zu reagieren. Einmal kann sie Eisen lösen und zweitens vermag sie es zu passivieren.

Es ist begreiflich, dass eine passivierende Oxydschicht verschiedene Schutzwirkungen ausüben kann, je nach ihrer Dicke und sonstigen Struktur. Wie die Unlöslichkeit der Luftspiegel in Passivierungssäure zeigt, schützt die in Luft auf der Eisenoberfläche gebildete Eisenoxydschicht das Metall vor dem Inlösunggehen in der konzentrierten Säure, so dass die vollkommene Passivierung durch die Säure vollzogen werden kann, ohne dass nachweisbar Eisen in Lösung geht. Die Vakuumspiegel dagegen besitzen beim Zusammenkommen mit der Passivierungssäure noch keine Schutzschicht. Eine solche muss erst von der Säure selbst gebildet werden. Während dies geschieht, kann eine gewisse Menge Eisen unter der lösenden Wirkung der Säure in Lösung gehen[1]).

Bei bestimmten Dicken der Vakuumspiegel muss es vorkommen können, dass sämtliches Eisen in Passivierungssäure gelöst wird, bevor noch eine überall schützende Schutzschicht ausgebildet ist, so dass eine unvollendete oder grade vollendete Schutzschicht allein übrig bleibt; diese müsste man beobachten, wenn sie tatsächlich sichtbar wäre. Die einfache Haut ist wahrscheinlich unsichtbar. Wenn jedoch die Eisenoberfläche, wie es durch die Leitfähigkeitsversuche bewiesen ist, stark

[1]) Es soll unentschieden bleiben, ob Lösungs- und Passivierungsprozess zwei unabhängig nebeneinander verlaufende Reaktionen darstellen oder ob beide Vorgänge zwei Schritte einer einzigen Reaktion, erst Bildung von Oxyd und dann dessen Lösung, darstellen. Jedenfalls muss jede Annahme die Vorgänge so beschreiben lassen, dass der eine Prozess (die Lösung des Eisens oder des Oxyds) automatisch zum Stillstand gebracht wird, dies etwa bei Berücksichtigung der räumlichen Bedingungen und eventuell mit Hilfe der Annahme, dass das Oxyd eine Strukturänderung von einer leichtlöslichen Form in statu nascendi in eine unlöslichere Form erleidet.

zerklüftet ist, so müsste die Passivierungshaut stark gefaltet sein und aus diesem Grunde schliesslich sichtbar werden.

Unter den in Frage kommenden Bedingungen werden aber tatsächlich in der Regel die braunen Hauche beobachtet, so dass man hier daran denken darf, die Hauche selbst mit den passivierenden Schichten zu identifizieren. Es ist dies wahrscheinlicher als die Annahme, dass die oxydartigen Hauche ohne wesentlichen Zusammenhang mit der Passivität nur als zufällige Begleitprodukte bei der Auflösung des Eisens entstehen.

Für die erste Auffassung sprachen folgende Erfahrungen: In der Regel sind die Hauche deutlich sichtbar und bringen in ihrer Stärke bei ungleichmässig ausgebildeten Eisenspiegeln die ursprüngliche Dickenverteilung des Eisens zum Ausdruck. Wenn jedoch bei der Auflösung von Vakuumspiegeln in Passivierungssäure gelegentlich auch nur sehr schwache Hauche übrig bleiben, so spricht dies dafür, dass die einfachen glatten Häutchen kaum sichtbar sind und nur an den Stellen einer stärkeren Zerklüftung — zu diesen gehören auch die dickeren Spiegelstellen — sichtbar werden. Wenn die Passivierungshauche sodann oft stellenweise zahlreiche metallische Reste enthalten, so ist dies besonders für ziemlich dicke Spiegel grade zu erwarten, da sehr wohl dann an einigen Stellen die Vollendung der Schutzschicht eintreten kann, bevor noch alles Eisen dort in Lösung gegangen ist.

Zwar lassen sich auf den in Salpetersäure passivierten Eisenspiegeln, solange sie ungelöst sind, keine braunen Hauche erkennen, und bei der Lösung und Aktivierung der Spiegel in Prüfsäure bleiben oft nur sehr schwache und mitunter überhaupt keine sichtbaren Hauche übrig[1]). Wenn jedoch passivierte Eisenspiegel abwechselnd durch Erhitzen im Vakuum aktiviert und durch Salpetersäure von neuem passiviert werden, so bleiben bei ihrer endgültigen Aktivierung und Lösung in Prüfsäure sehr wohl deutliche Hauche ungelöst. Dies aber zeigt, dass der Zustand der passivierten Spiegel vor der Lösung für das Übrigbleiben eines braunen Hauches verantwortlich ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass beim Erhitzen von passiviertem Eisen im Vakuum eine passivierende Oxydschicht infolge einer beginnenden Rekristallisation oder wegen der ungleichen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Oxyd leicht Risse erhalten wird, so dass auf diese Weise das blanke Metall stellenweise freigelegt und ein gewisser Grad von Aktivität wieder gewonnen werden kann, vorausgesetzt, dass die passivierenden Oxyd-

[1]) In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass Ostwald [Elektrochemie S. 703 bis 704 (1896)] bereits angibt, Salpetersäure bilde mit Eisen ein unlösliches Oxyd.

schichten nicht zu dick sind. Auf diese Weise gelingt es, unter günstigen Bedingungen sogar Vakuumaktivität wieder zu gewinnen. Bei einer erneuten Passivierung werden dann neue Schutzschichten hinzugebildet, so dass man bei einer Wiederholung des Verfahrens sozusagen mehrere Passivierungsschichten übereinander bekommt. Auch bei völlig glatten Spiegelflächen müssen auf diese Weise schliesslich sichtbare Oberflächenschichten entstehen. Es ist also anzunehmen, dass auf den passivierten Spiegeln die Hauche selbst schon in irgendeiner Form vorhanden sind, nur können sie auf dem metallenen Untergrund ohne Hilfsmittel nicht erkannt werden.

Dass nach der Aktivierung der passivierten Spiegel in Prüfsäure überhaupt noch ungelöste Oxyde übrig bleiben können und nicht durch den Aktivierungsvorgang entfernt werden, lässt sich leicht in Anlehnung an die Anschauungen von Haber und Goldschmidt[1]) über die Natur der oxydischen Schutzschichten erklären. Nach diesen wird es zum Beseitigen der Passivität nicht nötig sein, dass eine Oxydschicht ganz und gar aufgelöst wird, sondern es wird genügen, wenn sie Poren und Risse erhält, so dass die lösende Säure ungehinderten Zugang zum Innern des Metalles gewinnt. Bei der Ausbreitung der Aktivierung über die passivierte Oberfläche wird dann nur so viel Oxyd durch die aktivierenden elektrischen Lokalströme reduziert und gelöst, als ausreicht, um die Oxydschicht genügend zu schwächen und aufzulockern. Dann wird die verdünnte Säure von sich aus das übrige Eisen lösen und eine schwächere unlösliche Oxydschicht unverändert lassen.

Wie Haber und Goldschmidt betont haben, wird eine Oxydhaut die Fähigkeit besitzen, auch von selbst Risse und Poren zu bilden. In verdünnten Säuren und beim Spülen der passivierten Spiegel mit Wasser führt dies dann zur Selbstaktivierung, während in Gegenwart von passivierenden Einflüssen die Passivierung möglicherweise immer tiefer in das Metall eindringt. Manches deutet auch darauf hin, dass verschieden lange Lufteinwirkung gleichfalls eine verschieden starke Passivierung hervorrufen könnte.

Von den gegen eine Oxydhauttheorie der Passivität erhobenen Einwänden ist in der Hauptsache bisher nur der eine unwiderlegt geblieben, dass aktive und passive Eisenspiegel sich optisch nicht unterscheiden lassen. An anderer Stelle wird gezeigt werden, wie weit dieser Einwand unberechtigt ist, und dass zum mindesten für den Übergang aus dem Zustand der Vakuumaktivität in den der Luftpassivität Ver-

[1]) Loc. cit., S. 339.

änderungen im optischen Verhalten der Eisenoberflächen nachgewiesen werden können.

Von den Versuchen, die Passivitätserscheinungen auf eine von der Oxydtheorie im wesentlichen abweichende Art und Weise zu erklären, lassen sich in der Hauptsache zwei Gruppen hervorheben[1]).

Für die eine von ihnen ist die Annahme charakteristisch, dass das Eisen in zwei verschiedenen metallischen Modifikationen, einer aktiven und einer passiven, auftreten soll. Im Innern des Metalles werden diese Zustände als miteinander im Gleichgewicht befindlich vorgestellt. Die Schwierigkeit dieser Anschauung zeigt sich dann, wenn versucht wird, für die Verschiebung dieses Gleichgewichtes nach der aktiven oder passiven Seite hin ausreichende Erklärungen zu finden.

Die andere Gruppe von Theorien sucht die Ursache für das passive Verhalten in der Verzögerung irgendeines für den jeweiligen Vorgang notwendigen Teilprozesses. Wenn man jedoch eine Verzögerung der chemischen Umsetzung durch schützende, nicht metallische Oberflächenschichten von diesen Betrachtungen ausschliesst, so fällt es schwer, eben den verzögert gedachten Vorgang mit einiger Sicherheit näher nachzuweisen, und wenn tatsächlich verzögernde Einflüsse aufgefunden werden können, zu zeigen, dass in ihnen auch das wesentliche der Passivität in ihrem ganzen Umfange besteht. Was im besonderen die von Förster[2]) vertretene Ansicht betrifft, dass aktives Eisen der Beladung mit Wasserstoff seine Aktivität verdankt, so darf die Beobachtung einer Vakuumaktivität des Eisens als eine Widerlegung dieser Annahme angesehen werden.

Wohl werden oft eine grössere Anzahl von Theorien ein gegebenes Tatsachenmaterial auf ihre Art schliesslich irgendwie zu erklären vermögen. Den Vorzug wird jedoch stets diejenige vor allen verdienen, die, wie hier die Oxydtheorie, die einfachste Darstellung ermöglicht und nur solche Begriffe verwendet, die sich aus den positiven Tatsachen am unmittelbarsten und zwanglosesten ergeben. Die neuen Erfahrungen dieser Untersuchung: der Nachweis einer Vakuumaktivität und Luftpassivität, vielleicht auch das Vorhandensein von den salpetersäureunlöslichen braunen Hauchen stellen nun grade eine Reihe von Tatsachen dar, die am unmittelbarsten von einer Oxydtheorie der Passivität erklärt werden können.

---

[1]) Zusammenstellungen der verschiedenen Passivitätstheorien mit weiteren Literaturangaben findet man u. a. bei E. Müller, Das Eisen und seine Verbindungen 1917, S. 110, 119. Krassa, loc. cit., S. 339; Gerding und Karssen, Zeitschr. d. Elektrochemie 31, 135 (1925).

[2]) Elektrochemie wässeriger Lösungen. 3. Aufl. Leipzig 1922. S. 227.

Zusammenfassung.

Es wurden durch thermische Zersetzung von Eisenpentakarbonyldampf Eisenspiegel hergestellt und diese hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften besonders im Hinblick auf die Frage der Passivität untersucht.

1. Optische Untersuchungen und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergaben die disperse Struktur der Eisenspiegel.

2. Die Eisenspiegel liessen sich in konzentrierter Salpetersäure passivieren, und ihr passives Verhalten wurde dem von passiviertem Eisendraht ähnlich gefunden.

3. Eisenspiegel, die vor jeglicher Luft geschützt waren, verhielten sich in mancher Beziehung aktiver als Eisenspiegel, die mit Luft in Berührung gekommen waren. In der Hauptsache kam der Unterschied darin zum Ausdruck, dass sie, die „Vakuumspiegel", von konzentrierter Salpetersäure gelöst wurden, während die „Luftspiegel" in ihr unlöslich waren. Es wurde daher unterschieden zwischen einer „Vakuumaktivität" und einer „Luftpassivität" der Eisenspiegel.

4. Die Vakuumaktivität war beständig, auch wenn die Eisenspiegel mit Kohlensäure, Wasser und Stickstoff in Berührung waren.

5. Die Luftpassivität liess sich nicht durch Absaugen der Luft, wohl aber in einigen Fällen durch Erhitzen im Vakuum beseitigen.

Auch die in Passivierungssäure passivierten Eisenspiegel konnten durch Trocknen und Absaugen der Säure nicht aktiviert werden, wohl aber durch Trocknen und Absaugen der Feuchtigkeit nach vorangegangenem Spülen mit Wasser.

6. Bei der Auflösung von Eisenspiegeln in Salpetersäure blieben unter gewissen Bedingungen dünne braune Hauche ungelöst.

Es wurde gezeigt, dass die Tatsachen einer Vakuumaktivität und Luftpassivität und die Beobachtungen über das Auftreten von braunen, unlöslichen Hauchen unmittelbar im Sinne einer Oxydtheorie der Passivität einheitlich erklärt werden können.

Über den Kristallbau der trigonal kristallisierenden heteropolaren Verbindungen von der Zusammensetzung $MG_6 . LR_6$, $MG_5D . LR_6$ und $MG_4D_2 . LR_6$.

Von

O. Hassel und J. Richter Salvesen.

(Eingegangen am 18. 6. 27.)

Die Frage nach der Kristallstruktur der Verbindungen $MG_6 . LR_6$ mit einem Kantenwinkel des Wachstumsrhomboeders von 112 bis 113° wurde in einer vorläufigen Mitteilung des einen von uns untersucht[1]). Es wurde gefunden, dass die Ionen MG_6 und LR_6 in den Ecken und in der Raummitte des kleinen Rhomboeders mit einem Kantenwinkel von ungefähr 96° gelegen sind, und kurz erwähnt, dass ausser den Hexahydraten einiger Salze der Siliko-, Titan- und Zirkonfluorwasserstoffsäure auch die Komplexverbindungen $Co(NH_3)_6 . Co(CN)_6$ und $Co(NH_3)_6 . Cr(CN)_6$ diesen Kristallbau zeigen.

In einer Note derselben Arbeit wurde darauf hingewiesen, dass beim *Mg*-Salz der Kieselfluorwasserstoffsäure $MgSiF_6 . 6H_2O$ einige Röntgeninterferenzen aufgefunden wurden die mit dem oben angegebenen kleinen Elementarkörper nicht in Einklang sind, sondern auf das viermal so grosse Rhomboeder von der Form des Wachstumsrhomboeders hindeuten; dass aber solche Interferenzen damals bei keinem anderen der untersuchten Kristalle nachgewiesen werden konnten.

Es lag nahe das Erscheinen dieser Interferenzen der Wirkung der Gruppen G und R zuzuschreiben, da sie gerade beim $MgSiF_6$ auftreten, wo diese für die Streuung der Röntgenstrahlen im Verhältnis zu den L- und M-Atomen besonders stark ins Gewicht fallen. Es war alsdann zu erwarten, dass dieselben Interferenzen auch bei dem folgenden Salze der Reihe, $MgTiF_6 . 6H_2O$, aufzufinden wären, und tatsächlich zeigte es sich im Laufe der weiteren Untersuchung, dass dies der Fall ist. Bei allen anderen untersuchten Substanzen war aber bis jetzt das Suchen nach solchen „überzähligen“ Interferenzen erfolglos,

---

[1]) O. Hassel, Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 118 (1927).

und doch sind im ganzen 16 Stoffe zur Untersuchung gelangt. Hätte man also zufällig diese beiden *Mg*-Salze nicht in die Untersuchung hineingezogen, was sehr wohl hätte geschehen können, wäre diese Abweichung der vorhandenen Struktur von dem einfachen „trigonalen Cäsiumchloridtyp" wohl zunächst unbemerkt geblieben.

Es gibt zunächst zwei Möglichkeiten, die Abweichung der Struktur von der einfachen rhomboedrischen mit einem Rhomboederwinkel von rund 96° zu erklären. Die „überzähligen" Interferenzen liegen alle in den Diagrammen um die Raumdiagonale des Rhomboeders (trigonale Achsenrichtung) auf denselben Schichtlinien wie die übrigen Interferenzen, die Periode in dieser Richtung ist also beizubehalten. Falls die beiden in der dazu senkrechten Ebene gelegenen (orthohexagonale *a*- und *b*-Achsen) Identitätsperioden auch beizubehalten sind, kann der Elementarkörper nicht rhomboedrisch sein, sondern er ist ein hexagonales Prisma. Indessen war es unter dieser Annahme nicht möglich, alle die „überzähligen" Interferenzen bei den beiden *Mg*-Salzen zu erklären. Es bleibt somit nur noch die Möglichkeit zurück, dass die beiden in der Basisebene gelegenen Identitätsperioden zu klein angegeben worden waren. Durch Aufnehmen besserer Drehdiagramme des $MgSiF_6 . 6H_2O$ um die kürzere dieser Richtungen und die entsprechende des $MgTiF_6 . 6H_2O$ haben wir schwache, aber sehr deutliche Zwischenschichtlinien beobachtet die beweisen, dass die Perioden der Basisebene in Wirklichkeit doppelt so gross sind, wie sie zunächst angenommen wurden, dass Grundrhomboeder also wirklich die Form des Wachstumsrhomboeders hat und nicht flächenzentriert, sondern nur „pseudoflächenzentriert" ist. Versuche, bei anderen als den beiden erwähnten *Mg*-Salzen durch sehr lange Exposition solche „Zwischenschichtlinien" zu erzeugen, waren bis jetzt immer erfolglos. Trotzdem müssen wir wohl annehmen, dass auch bei diesen Substanzen der tatsächliche Elementarkörper das grosse Rhomboeder ist, mit einem Kantenwinkel von etwas über 112°, und dass der überwiegende Einfluss der Zentralatome *M* und *L* bei der Streuung der Röntgenstrahlen hier ein kleineres Grundrhomboeder vortäuscht.

Um die Zahl der „überzähligen" Reflexe im Verhältnis zu der Zahl der Reflexe welche mit dem kleineren Elementarkörper verträglich sind übersichtlich zu veranschaulichen, haben wir in der Tabelle 1 die Indizierung des Diagrammes von $MgSiF_6 . 6H_2O$ um die trigonale Achsenrichtung mit *Cu*-Strahlung derjenigen des $ZnSiF_6 . 6H_2O$ (auch mit *Cu*-Strahlung) gegenübergestellt. Wie man sieht lassen sich sämtliche Reflexionen sehr genau durch die dem grossen Rhomboeder ent-

sprechende quadratische Form wiedergeben. Dasselbe gilt nun auch für das mit Eisenstrahlung aufgenommene Diagramm dieses *Mg*-Salzes sowie für das entsprechende Diagramm des $MgTiF_6 . 6H_2O$, das übrigens, da die Unterschiede in den Gitterkonstanten (siehe weiter unten) nicht gross sind, dem Diagramm des $MgSiF_6 . 6H_6O$ sehr ähnlich ist. Wir verzichten auf die Wiedergabe dieser Indizierungen und geben nur die für Kupferstrahlung gültigen quadratischen Formen wieder, nach denen die in der Tabelle 1 enthaltenen Indizierungen ausgeführt wurden.

Für $ZnSiF_6$ (in bezug auf das kleine Rhomboeder):

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}0157(h^2+k^2+l^2) + 0{\cdot}00366(hk+kl+lh),$$

für $MgSiF_6$ in bezug auf das kleine Rhomboeder:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}0150(h^2+k^2+l^2) + 0{\cdot}00350(kh+kl+lh),$$

in bezug auf das grosse Rhomboeder:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}00837(h^2+k^2+l^2) + 0{\cdot}01014(hk+kl+lh).$$

Diese letztere Indizierung ist also die in der Tabelle 1 mit einem Stern bezeichnete.

Tabelle 1. Drehdiagramme um die trigonale Achsenrichtung von $MgSiF_6 . 6H_2O$ und $ZnSiF_6 . 6H_2O$. Kupfer K_α-Strahlung, $\lambda = 1{\cdot}54$ Å. Die Indizierung bezieht sich auf das kleine Rhomboeder mit $\alpha = 96^\circ$, nur die „überzähligen" Interferenzen sind in bezug auf das wirkliche Elementarrhomboeder indiziert, diese Indizes mit einem Stern bezeichnet. Durchmesser der Kamera 5,73 cm.

$2e$ in Zentimeter		$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.		$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.		Indizierung		Intensität	
Mg-Salz	*Zn*-Salz	*Mg*	*Zn*	*Mg*	*Zn*	*Mg*	*Zn*	*Mg*	*Zn*
Äquator.									
1·88	1·97	0·163	0·171	0·162	0·165	$1\bar{1}0$	$1\bar{1}0$	s. st.	s. st.
3·28	3·43	0·282	0·295	0·282	0·286	$\bar{2}11$	$\bar{2}11$	schw.—mst.	schw. s. schw.
3·78	3·92	0·324	0·336	0·324	0·331	$2\bar{2}0$	$2\bar{2}0$	schw.	s. s. schw.
5·09	5·29	0·430	0·446	0·430	0·437	$\bar{3}21$	$\bar{3}21$	mst.	st.—s. st.
5·80	6·03	0·485	0·503	0·489	0·495	$3\bar{3}0$	$3\bar{3}0$	mst.	mst.
6·82	7·09	0·561	0·580	0·564	0·572	$\bar{4}22$	$\bar{4}22$	st.	st.
7·13	7·43	0·583	0·604	0·585	0·597	$\bar{4}31$	$\bar{4}31$	st.	st.
8·03	8·38	0·645	0·668	0·650	0·662	$4\bar{4}0$	$4\bar{4}0$	schw.	mst.
8·95	9·30	0·704	0·725	0·710	0·722	$\bar{5}32$	$\bar{5}32$	mst.	mst.
9·53	9·92	0·739	0·761	0·745	0·759	$\bar{5}41$	$\bar{5}41$	schw.	mst.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$2e$ in Zentimeter		$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.		$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.		Indizierung		Intensität	
Mg-Salz	*Zn*-Salz	*Mg*	*Zn*	*Mg*	*Zn*	*Mg*	*Zn*	*Mg*	*Zn*
Erste Schichtlinie[1]).									
2·38	—	0·222	—	0·218	—	$3\bar{2}0$*	—	schw.—mst.	—
2·89	3·03	0·262	0·272	0·261	0·265	$2\bar{1}0$	$2\bar{1}0$	mst.	mst.
3·28	—	0·293	—	0·295	—	$4\bar{3}0$*	—	mst.	—
3·88	4·14	0·341	0·360	0·347	0·354	$2\bar{2}1$	$2\bar{2}1$	mst.	mst.
4·40	4·61	0·382	0·395	0·383	0·392	$\bar{3}11$	$\bar{3}11$	schw.—mst.	mst.
4·81	5·08	0·412	0·434	0·416	0·425	$3\bar{2}0$	$3\bar{2}0$	schw.	mst.
5·30	—	0·451	—	0·454	—	$6\bar{5}0$*	—	schw.	—
5·53	5·83	0·469	0·491	0·476	0·485	$\bar{3}22$	$\bar{3}22$	schw.	schw.
5·92	—	0·499	—	0·503	—	$3\bar{3}1$	—	schw.	—
Zweite Schichtlinie.									
1·13	1·15	0·179	0·190	0·173	0·186	110	110	s. st.	s. st.
—	2·31	—	0·254	—	0·249	—	200	—	schw.
2·93	3·10	0·290	0·306	0·294	0·299	$2\bar{1}1$	$2\bar{1}1$	s. st.	st.
—	4·23	—	0·387	—	0·380	—	$3\bar{1}0$	—	schw.
4·48	4·71	0·402	0·421	0·407	0·414	$2\bar{2}2$	$2\bar{2}2$	st.	mst.
4·94	5·16	0·435	0·454	0·438	0·446	$3\bar{2}1$	$3\bar{2}1$	mst.	st.
5·45	—	0·472	—	0·474	—	$6\bar{5}1$* / $\bar{7}32$*	— / —	schw.	—
5·77	—	0·495	—	0·495	—	$\bar{4}11$	—	schw.	—
6·09	6·35	0·518	0·538	0·521	0·531	$4\bar{2}0$	$4\bar{2}0$	schw.—mst.	mst.
6·43	6·71	0·542	0·562	0·546	0·556	$3\bar{3}2$	$3\bar{3}2$	schw.—mst.	mst.
7·10	7·42	0·588	0·609	0·592	0·603	$4\bar{3}1$	$4\bar{3}1$	schw.	mst.
7·73	8·11	0·633	0·653	0·633	0·648	$\bar{5}21$	$\bar{5}21$	mst.	mst.
8·41	8·76	0·671	0·693	0·676	0·693	$5\bar{3}0$	$5\bar{3}0$	mst.	mst.
Dritte Schichtlinie.									
—	1·96	—	0·296	—	0·292	—	210	—	schw.—mst.
2·55	—	0·321	—	0·318	—	$3\bar{2}2$*	—	schw.—mst.	—
2·93	—	0·341	—	0·339	—	$4\bar{2}1$*	—	mst.	—
3·51	—	0·375	—	0·376 / 0·367	— / —	$5\bar{2}0$* / 300	— / —	mst. / —	— / —
—	3·59	—	0·381	—	0·374	—	300	—	schw.
4·34	—	0·423	—	0·425	—	$4\bar{4}3$*	—	schw.	—
—	4·20	—	0·418	—	0·410	—	$3\bar{1}1$	—	schw.—mst.
4·58	—	0·440	—	0·442	—	$6\bar{3}0$*	—	mst.	—
5·09	—	0·471	—	0·470	—	$6\bar{4}1$*	—	schw.—mst.	—

[1]) Auf dem mit *Fe*-Strahlung aufgenommenen Film ist auch (100) mit mittelstarker Intensität zu beobachten.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

2e in Zentimeter		$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.		$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.		Indizierung		Intensität	
Mg-Salz	*Zn*-Salz	*Mg*	*Zn*	*Mg*	*Zn*	*Mg*	*Zn*	*Mg*	*Zn*
Vierte Schichtlinie.									
1·94	2·06	0·367	0·375	0·365	0·373	2 2 0	2 2 0	schw.—mst.	schw.—mst.
2·89	3·07	0·401	0·412	0·400	0·408	3 1 0	3 1 0	st.	st.
4·20	4·46	0·460	0·476	0·463	0·471	$3\,2\,\bar{1}$	$3\,2\,\bar{1}$	st.	st.
4·76	5·01	0·489	0·504	0·490	0·499	4 0 0	4 0 0	schw.—mst.	s. schw.
5·25	5·53	0·514	0·530	0·517	0·526	$4\,\bar{1}\,1$	$4\,\bar{1}\,1$	schw.—mst.	mst.

Ausser den Silikofluoriden des *Mg* und des *Zn* und dem eben erwähnten Magnesiumtitanfluorid sind noch folgende ganz analoge Verbindungen untersucht worden:

Von Silikofluoriden die des *Mn*, *Fe*, *Co* und *Ni*, von Titanfluoriden das des *Zn*, von Zirkonfluoriden das des *Zn*, schliesslich noch die Stannifluoride des *Mg* und *Zn*. Von diesen Verbindungen fanden sich die Silikofluoride von *Mn*, *Co*, *Ni* und *Zn* in der Präparatensammlung des Instituts und wurden uns von dessen Direktor, Herrn Professor Dr. H. Goldschmidt, in der zuvorkommendsten Weise zur Verfügung gestellt; die Darstellung der übrigen Verbindungen geschah durch Lösen der betreffenden Dioxydhydrate in Flusssäure, teilweises Neutralisieren durch das betreffende Metall oder dessen Carbonat und Einengen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Nur bei den Stannifluoriden ist dieser Weg nicht gangbar, es musste hier zuerst aus Metazinnsäure durch Aufschliessen mit KOH in der Hitze Kaliumstannat $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ dargestellt werden. Nachdem die Zusammensetzung der gewonnenen Kristalle durch Bestimmung des Zinngehaltes nachkontrolliert war, wurden durch Fällung dessen Lösung mit den betreffenden Metallsalzlösungen die Magnesium- und Zinkstannate gewonnen und in Flusssäure gelöst. Beim Einengen dieser Lösung kristallisierten die Stannifluoride aus.

Die Verbindungen $Co(NH_3)_6 \,.\, Co(CN)_6$ und $Co(NH_3)_6 \,.\, Cr(CN)_6$[1]) überliess uns mit grosser Freundlichkeit Herr Professor Dr. H. Steinmetz, München, dessen schöne kristallographische Arbeit über Komplexverbindungen[2]) unsere Aufmerksamkeit auf die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle lenkte. Die übrigen röntgenographisch untersuchten Kobaltiake haben wir selbst dargestellt.

1) und andere analoge Verbindungen.

2) H. Steinmetz, Zeitschr. f. Krist. **57**, 233 (1922).

Über die Darstellung und Analyse dieser ammoniakhaltigen Komplexverbindungen sei folgendes bemerkt:

Die Aquopentammindoppeltkomplexe wurden durch Fällung einer Lösung des Aquopentamminkobaltichlorids mit $K_3Co(CN)_6$ bzw. mit $K_3Fe(CN)_6$ dargestellt. Zuerst wurde Chloropentamminchlorid nach Sørensen[1]) dargestellt und dieses dann in Aquopentamminkobaltioxalat und endlich ins Chlorid übergeführt[2]). Zur Analyse des so bereiteten Aquopentamminkobaltichlorids wurde eine abgewogene Menge desselben mit 30% igem KOH destilliert und die Ammoniakmenge titriert:

	Berechnet nach der Formel $Co(NH_3)_5H_2O.Cl_3$	Gefunden	
		1. Darstellung	2. Darstellung
Prozent NH_3	31·67	31·62 31·53	31·47 31·64

Die Zusammensetzung der aus diesen Chloridpräparaten dargestellten Aquopentammincyandoppeltkomplexe wurde ausserdem durch Verbrennung nach Dumas und Bestimmung des Gesamtstickstoffs kontrolliert[3]):

	$Co(NH_3)_5H_2O.CoCN_6$		$Co(NH_3)_5H_2O.FeCN_6$	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Prozent N_2	40·85	40·63 40·69	41·19	41·41 41·32

Das Diaquotetramminkobalti-kobalticyanid wurde aus dem entsprechenden Chlorid durch Überschichten von $K_3Co(CN)_6$-Kristallen mit einer Lösung desselben gewonnen. Zur Darstellung des Chlorids wurde von $CoCO_3$ ausgehend zuerst das Carbonatotetramminchlorid und aus diesem das Diaquotetramminchlorid selbst gewonnen. Das

[1]) S. P. L. Sørensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 369 (1894).

[2]) S. H. Jørgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 17, 460 (1898).

[3]) Der Versuch, auch in diesen Verbindungen den Ammoniakgehalt durch Destillation mit Kalilauge titrimetrisch zu bestimmen, zeigte, dass diese Methode hier nicht brauchbar ist. So fanden wir den Ammoniakgehalt der Verbindung $Co(NH_3)_5H_2O.Co(CN)_6$ bei dem ersten davon hergestellten Präparat $= 22·14\%$ und $22·14\%$, bei einem später in derselben Weise bereiteten Präparat $22·23\%$ gegen $22·60\%$ berechnet. Für $Co(NH_3)_5H_2OFe(CN)_6$ waren die entsprechenden Zahlen: gefunden erstes Präparat $21·70\%$ und $21·71\%$, zweites Präparai $21·71\%$, berechnet $22·79\%$.

Salz ist wenig haltbar, indem das Wasser aus der ersten Koordinationssphäre des Co unter Ersatz durch Cl verdrängt wird. Die Analyse des etwa eine Woche alten Präparats lieferte deshalb auch einen zu hohen NH_3-Gehalt.

	$Co(NH_3)_4(H_2O)_2Cl_3$	
	Berechnet	Gefunden
Prozent NH_3	25·25	26·23 26·15

Die Stickstoffbestimmungen noch Dumas lieferten an dem aus frisch bereiteten Diaquotetramminsalz dargestellten $Co(NH_3)_4(H_2O)_2 . Co(CN)_6$ folgende Werte:

	$Co(NH_3)_4(H_2O)_2 . Co(CN_6)$	
	Berechnet	Gefunden
Prozent N_2	36·95	37·18 37·27

Um schliesslich die Zuverlässigkeit der Stickstoffbestimmung durch Verbrennung derartiger Substanzen sicherzustellen haben wir Hexamminkobaltchlorid dargestellt und hieraus $Co(NH_3)_6 . Co(CN)_6$ ausgefällt. Die Verbrennung dieser Substanz lieferte folgende Werte für den N_2-Gehalt:

	$Co(NH_3)_6 Co(CN)_6$	
	Berdchnet	Gefunden
Prozent N_2	44·69	44·54 44·61

Die durch Überschichten einer Lösung von $K_3Co(CN)_6$ bzw. von $K_3Fe(CN)_6$ mit der Lösung des Aquopentamminchlorids im Laufe eines Tages sich ausscheidenden Kristalle bestanden zum grossen Teil aus Aggregaten kleinerer Kristalle, die die trigonale Achsenrichtung gemeinsam hatten, aber auch grössere Einkristalle kamen vor, so dass Drehaufnahmen sowohl um die Raumdiagonale des Rhomboeders wie um die horizontale Flächendiagonale aufgenommen werden konnten. Wir haben besonderes Gewicht auf die Diagramme um die Raum-

diagonale gelegt, da diese besonders gut gelangen und einerseits durch die Schichtlinienvermessung, anderseits durch Vermessen der Äquatorinterferenzen an demselben Film die Bestimmung der zwei Hauptperioden des Gitters und damit den Rhomboederwinkel erlaubten. Die Filme, die um die Rhombendiagonale aufgenommdn wurden, hatten grosse Ähnlichkeit mit den entsprechenden der Doppeltfluoride, die „überzähligen“ Interferenzen, die Zwischenschichtlinien bilden müssten, konnten nicht beobachtet werden. Dementsprechend konnten auch keine derselben in den Diagrammen um die Raumdiagonale nachgewiesen werden. Für die letzteren Diagramme, die sich in bezug auf Intensitäten nicht von denen der Hexamminsalze unterschieden, sondern nur (dem etwas abweichenden Achsenverhältnis entsprechend) durch eine kleine Verschiebung der Interferenzpunkte auf den Schichtlinien, war charakteristisch, dass die Interferenzen mit $h+k+l$ ungerade, die überhaupt vorhanden, sehr schwach waren, was sich durch das fast gleiche Streuungsvermögen der zwei das Gitter aufbauenden Ionen erklärt. Da die Wiedergabe des gesamten Materials sehr weit führen würde, begnügen wir uns mit einer Auswahl desselben und stellen die Daten in der Tabelle 2 zusammen.

Tabelle 2.

1. Drehdiagramme um die trigonale Achsenrichtung von $Co(NH_3)_6\,Co(CN)_6$ und $Co(NH_3)_5H_2O\,Co(CN)_6$. *Fe*-Strahlung. $K = 1·934$ Å. Durchmesser der Kamera gleich 5·73 cm.

A. Schichtlinienvermessung bei $Co(NH_3)_6 . Co(CN)_6$.

n	$2e$ in Zentimeter	cotg μ	cos μ	I
1	1·04	$0·181_5$	0·179	
2	2·19	0·382	2·0·1785	$10·8_1$
3	3·67	0·640	3·0·180	

B. Schichtlinienvermessung bei $Co(NH_3)_5H_2O . Co(CN)_6$.

n	$2e$ in Zentimeter	cotg μ	cos μ	I
1	1·03	0·180	0·177	
2	2·18	0·381	2·0·178	$10·8_5$
3	3·67	0·640	3·0·180	

C. Indizierung des Drehdiagrammes von $Co(NH_3)_6Co(CN)_6$.

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}0184\,(h^2 + k^2 + l^2) + 0{\cdot}00553\,(hk + kl + lh).$$

(Die Indizes beziehen sich also auf das kleine Rhomboeder.)

2e in Zentimeter	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden		$\frac{\vartheta}{2}$ berechnet		Indizierung	Intensität
	Grad	Min.	Grad	Min.		
Äquator.						
2·05	10	15	10	11	$1\bar{1}0$	s. st.
3·26	16	18	—	—	$\beta\,\bar{2}11$	schw.
3·59	17	57	17	51	$\bar{2}11$	mst.—st.
5·06	25	18	—	—	$\beta\,\bar{3}21$	schw.—mst.
5·60	28	—	27	55	$\bar{3}21$	s. st.
6·43	32	9	32	3	$3\bar{3}0$	schw.
6·81	34	3	—	—	$\beta\,\bar{4}22$	schw.
7·11	35	33	—	—	$\beta\,\bar{4}31$	schw.
7·60	38	—	37	48	$\bar{4}22$	st.
7·98	39	54	39	38	$\bar{4}31$	st.
9·05	45	15	45	3	$4\bar{4}0$	schw.—mst.
10·17	50	51	50	28	$\bar{5}32$	st.
10·90	54	30	54	10	$\bar{5}41$	mst.
12·51	62	33	62	12	$5\bar{5}0$	s. schw.
13·43	67	9	66	49	$\bar{6}33$	schw.—mst.
13·93	69	33	69	25	$\bar{6}42$	mst.
Erste Schichtlinie.						
3·18	16	38	16	33	$2\bar{1}0$	mst.
4·90	24	54	24	45	$\bar{3}11$	s. schw.
5·33	27	—	27	1	$3\bar{2}0$	s. schw.
6·63	33	21	33	10	$3\bar{3}1$	s. schw.
9·28	46	22	46	7	$\bar{5}22,\ 4\bar{4}1$	s. schw.
Zweite Schichtlinie.						
etwa 1·25	12	10	11	53	110	s. st.
2·41	15	47	15	45	200	st.
3·22	18	54	18	54	$2\bar{1}1$	s. st.
4·49	24	19	23	44	$3\bar{1}0$	st.
5·05	26	48	26	29	$2\bar{2}2$	st.
5·49	28	46	28	41	$3\bar{2}1$	st.
6·39	32	53	33	6	$\bar{4}11$	schw.
6·81	34	49	34	42	$4\bar{2}0$	mst.—mst.
7·25	36	51	36	40	$3\bar{3}2$	mst.—st.
8·05	40	34	40	17	$4\bar{3}1$	schw.—mst.
8·81	44	7	43	54	$\bar{5}21$	mst.
9·62	47	53	47	29	$\bar{4}33$	mst.—st.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

2e in Zentimeter	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden		$\frac{\vartheta}{2}$ berechnet		Indizierung	Intensität
	Grad	Min.	Grad	Min.		
Zweite Schichtlinie.						
9·97	49	31	49	18	$4\,\bar{4}\,2$	schw.
11·15	55	—	54	51	$5\,\bar{4}\,1$	schw.
11·59	57	2	56	47	$\bar{6}\,2\,2$	schw.
12·02	59	—	58	46	$\bar{6}\,3\,1$	schw.—mst.
12·96	63	15	63	—	$\bar{5}\,4\,3$	schw.—mst.
13·47	65	31	65	17	$6\,\bar{4}\,0$	schw.—mst.
Dritte Schichtlinie.						
2·00	18	49	18	43	2 1 0	schw.
6·05	32	45	32	39	$4\,\bar{1}\,0$	schw.

D. Vermessung einiger Interferenzen am Äquator des Diagrammes von $Co(NH_3)_5H_2O\,.\,Co(CN)_6$, aus denen die $[1\,\bar{1}\,0]$ Periode und damit der Rhomboederwinkel bestimmt wurde.

2e in Zentimeter. .	2·11	3·68	5·73	6·58	7·74	8·13	9·24	10·35
Indizierung. . . .	$1\,\bar{1}\,0$	$\bar{2}\,1\,1$	$\bar{3}\,2\,1$	$3\,\bar{3}\,0$	$\bar{4}\,2\,2$	$\bar{4}\,3\,1$	$4\,\bar{4}\,0$	$\bar{5}\,3\,2$

Als die Übereinstimmung der Strukturen von $Co(NH_3)_6\,Co(CN)_6$. $Co(NH_3)_5H_2O$. $Co(CN)_6$ usw. mit derjenigen der zuerst untersuchten Doppeltfluoridhydrate mit Sicherheit festgestellt war, lag es nahe, zu untersuchen, ob auch die Verbindungen mit $4\,NH_3$ und $2\,H_2O$ wie $Co(NH_3)_4(H_2O)_2\,Co(CN)_6$ analog gebaut sein sollten. Von der letzteren Verbindung wird angegeben[1]), dass die Kristalle nicht von denen der Verbindungen mit $5\,NH_3$ und H_2O äusserlich unterschieden werden können, eine kristallographische Untersuchung derselben steht noch aus. Die von uns durch Überschichten festen Kaliumkobalticyanids mit einer Lösung von Diaquotetramminkobaltichlorid gewonnenen Kristalle waren immer sehr klein und deshalb nicht ganz leicht für die Röntgenuntersuchung zu orientieren. Sie zeigten Rhombenflächen mit einem stumpfen Winkel von ungefähr 112°, die bevorzugte Wachstumsrichtung war aber der Kante des Rhombus parallel, so dass der Habitus von demjenigen der übrigen untersuchten Substanzen abwich, wir bekamen aber beim Aufnehmen eines Kristalles um die längere Rhombendiagonale ein Bild,

[1]) S. H. Jørgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **2**, 298 (1892).

welches vollkommen mit demjenigen übereinstimmte, das Aufnahmen um die „horizontale“ Flächendiagonale der beiden untersuchten Substanzen mit $5NH_3$ geliefert hatten. Wegen der Kleinheit und ungeeigneten Form der Kristalle haben wir kein Diagramm um die trigonale Achsenrichtung aufgenommen, sondern die Richtung der Rhomboederkante und die kleine Flächendiagonale eingestellt und Perioden von der erwarteten Grösse gefunden. Weder in dem Diagramm um die grosse noch in dem um die kleine Flächendiagonale sind Andeutungen von Zwischenschichtlinien (welche die wohl vorhandenen Abweichungen von der exakten Flächenzentrierung andeuten würden) gefunden worden. Sehr lehrreich ist die Betrachtung der Intensitäten des Diagrammes um die Rhomboederkante, es sind nämlich die Schichtlinien ungerader Ordnung sehr schwach gegenüber denjenigen gerader Ordnung, und das Intensitätsverhältnis ist dasselbe, wie es bei den Verbindungen mit 6 und mit $5NH_3$ zwischen den Intensitäten der entsprechenden Schichtlinien der Diagramme um die Raumdiagonale gefunden wurde. Es beweist dies also wirklich, dass zwei Baugruppen fast gleichen Streuungsvermögens in bezug auf das kleine Rhomboeder in den Lagen $((0\,0\,0))$ und $((\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}))$ liegen.

Da die Drehdiagramme im allgemeinen keine sehr genaue Bestimmung der Gitterdimensionen liefern, haben wir von einer möglichst grossen Zahl der untersuchten Kristalle Spektralaufnahmen an der bevorzugten Wachstumsfläche $(1\,\bar{1}\,0)$ aufgenommen. In einem Falle ($MnSiF_6 \,.\, 6\,H_2O$) standen solche Flächen nicht zur Verfügung, sondern wir haben die Fläche des grossen Rhomboeders von 112° zur Reflexion bringen müssen, und mittels des kristallographischen Kantenwinkels die Periode senkrecht zu $(1\,\bar{1}\,0)$ berechnet. Die folgende Tabelle 3 enthält für eine Reihe der untersuchten Kristalle sowohl die aus den Schichtliniendiagrammen wie aus den Spektralaufnahmen gewonnenen Werte. Von $MgSiF_6$ haben wir eine Reihe Spektralaufnahmen angefertigt, da wir von den meisten Kristallen bei den Reflexionen höherer Ordnung doppelte Linien bekamen, die entweder auf $b = 9{\cdot}48$ oder auf $b = 9{\cdot}56$ schliessen liessen. Endlich gelang es, eine Aufnahme von einem Kristall mit besonders schöner Oberfläche herzustellen, welcher die $b = 9{\cdot}48$ entsprechende Linie nur in der dritten Ordnung und auch dort sehr schwach zeigte, und wir haben deshalb den früher angegebenen Wert 9·48 streichen und durch den aus dem letzten Diagramm folgenden von 9·56 ersetzen müssen. Aus der Vermessung der Äquatoren der Drehdiagramme um $[1\,1\,1]$ folgt der Wert $b = 9{\cdot}51$. Bei näherer Betrachtung der Spektraldiagramme von $MgTiF_6$

bemerkt man auch doppelte Linien, von denen aber die inneren eine so viel grössere Intensität aufweisen, dass wir ohne weiteres den daraus sich ergebenden Wert für b angenommen haben. Eine sichere Erklärung dieser Eigentümlichkeit der Spektraldiagramme von $MgSiF_6$ und $MgTiF_6$ können wir nicht geben.

Tabelle 3. Gitterdimensionen der Verbindungen $MG_6 . LR_6$ usw. Mit b bezeichnen wir die halbe grosse Flächendiagonale des grossen Rhomboeders, mit D die Raumdiagonale.

1. $\boldsymbol{MgSiF_6 \cdot 6\,H_2O}$:

Aus der Vermessung der Interferenzen am Äquator des Diagrammes um [1 1 1] folgt $b = 9{\cdot}51$. Die Spektralaufnahme an $(1\,\bar{1}\,0)$ des kleinen Rhomboeders liefert $b = 9{\cdot}56$. Der kristallographische Rhomboederwinkel ist 112° 9′, es folgen somit die Werte:

$$b = 9{\cdot}56\ \text{Å} \qquad D = 9{\cdot}89\ \text{Å}$$ [1]).

2. $\boldsymbol{MnSiF_6 \cdot 6\,H_2O}$:

Die direkte Schichtlinienvermessung gibt $D = 9{\cdot}73$. Aus dem Äquator desselben Diagrammes folgt $b = 9{\cdot}71$. Hieraus berechnet sich der Rhomboederwinkel zu 112° 35′, während kristallographisch 112° 30′ gefunden worden ist. In der Spektralkamera wurde an der Rhomboederfläche des grossen Rhomboeders reflektiert und die doppelte Röntgenperiode gleich 8·43 gefunden; mit $\alpha = 112^\circ\ 30'$ berechnet man:

$$b = 9{\cdot}66\ \text{Å} \qquad D = 9{\cdot}75\ \text{Å}.$$

3. $\boldsymbol{FeSiF_6 \cdot 6\,H_2O}$:

Das Diagramm um [1 1 1] gab als direkte Schichtlinienvermessung $D = 9{\cdot}68$, bei der Auswertung des Äquators ergab sich $b = 9{\cdot}62$, was einem Rhomboederwinkel von 112° 34′ entspricht, kristallographisch gefunden $\alpha = 112^\circ\ 32'$. Es gelang nicht, für Spektralaufnahmen brauchbare Kristalle zu züchten. Da die gefundenen Werte wohl ziemlich genau sind, setzen wir:

$$b = 9.62\ \text{Å} \qquad D = 9{\cdot}68\ \text{Å}.$$

4. $\boldsymbol{CoSiF_6 \cdot 6\,H_2O}$:

Die Schichtlinienvermessung ergibt $D = 9{\cdot}67$, der Äquator desselben Diagrammes $b = 9{\cdot}33$, einem Kantenwinkel $\alpha = 112^\circ\ 8'$ entsprechend. Die Spektralaufnahme gab als Resultat $b = 9{\cdot}31$. Mit dem

[1]) Aus den Diagrammen um [1 1 1] folgt allerdings $\alpha = 112^\circ\ 20'$ ($b = 9{\cdot}51$, $D = 9{\cdot}71$). Falls dieser Rhomboederwinkel richtig ist, wird somit $D = 9{\cdot}76$ Å.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

kristallographischen Kantenwinkel $= 112^\circ 4'$ wird $D = 9{\cdot}69_5$. Man hat somit:

$$b = 9{\cdot}31 \text{ Å} \qquad D = 9.69_5 \text{ Å}.$$

5. ***$NiSiF_6 \cdot 6H_2O$*:**

Die Spektralaufnahme gab den Wert $b = 9{\cdot}26$, der Kantenwinkel ist $112^\circ 16'$,

$$b = 9{\cdot}26 \text{ Å} \qquad D = 9{\cdot}50_5 \text{ Å}.$$

6. ***$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$*:**

Die Werte entnehmen wir der vorläufigen Publikation:

$$b = 9{\cdot}32_5 \text{ Å} \qquad D = 9{\cdot}64 \text{ Å}.$$

7. ***$MgTiF_6 \cdot 6H_2O$*:**

Direkte Schichtlinienvermessung ergab $D = 9{\cdot}83$, aus den Interferenzen am Äquator folgt ferner $b = 9{\cdot}75$ und somit $\alpha = 112^\circ 31'$. Eine Spektralaufnahme lieferte $b = 9{\cdot}77$, wir setzen:

$$b = 9{\cdot}77 \text{ Å} \qquad D = 9{\cdot}85 \text{ Å}.$$

8. ***$ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$*:**

Die Vermessung des Diagrammes um [1 1 1] lieferte die Werte $b = 9{\cdot}61$ und $D = 9{\cdot}94$, was einem $\alpha = 112^\circ 10'$ entspricht. Setzt man den kristallographischen Wert von $112^\circ 16'$ als richtig voraus, so berechnet sich mit Hilfe des b-Wertes einer Spektralaufnahme ($b = 9{\cdot}55$):

$$b = 9{\cdot}55 \text{ Å} \qquad D = 9{\cdot}88 \text{ Å}.$$

9. ***$ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$*:**

Durch die Schichtlinienvermessung ergab sich $D = 10{\cdot}03$, aus den zugehörigen Äquatorinterferenzen $b = 9{\cdot}77$ und damit $\alpha = 112^\circ 16'$. Das Spektraldiagramm lieferte den Wert $b = 9{\cdot}77$, der kristallographisch vermessene Kantenwinkel beträgt $112^\circ 9'$; wir setzen daher:

$$b = 9{\cdot}77 \text{ Å} \qquad D = 10{\cdot}11 \text{ Å}.$$

10. ***$MgSnF_6 \cdot 6H_2O$*:**

Das Drehdiagramm um [1 1 1] liefert für D den Wert 9·98 und für b 9·73, was einem Rhomboederwinkel von $112^\circ 16'$ entspricht, kristallographisch ist α nicht bekannt. Die Spektralaufnahme liefert $b = 9{\cdot}77$, mit $\alpha = 112^\circ 16'$ ist:

$$b = 9{\cdot}77 \text{ Å} \qquad D = 10{\cdot}02 \text{ Å}.$$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

11. $ZnSnF_6 \cdot 6H_2O$:

Das Drehdiagramm um die Raumdiagonale liefert $D = 10{\cdot}15$ und gleichzeitig $b = 9{\cdot}75$, woraus folgt $\alpha = 112^\circ\ 4'$ gegen kristallographisch gemessen $112^\circ\ 7'$. Die Spektralaufnahme fordert $b = 9{\cdot}71$, so dass das Ergebnis lautet:

$$b = 9{\cdot}71\ \text{Å} \qquad D = 10{\cdot}19\ \text{Å}.$$

12. $Co(NH_3)_6 \cdot Co(CN)_6$:

Hier wie bei den folgenden Verbindungen liegen nur Schichtliniendiagramme vor, die meisten davon sind aber sehr scharf, so dass die Werte ziemlich genau sein dürften. Aus dem Diagramm um [1 1 1] folgt aus den Schichtlinienabständen (siehe oben) $D = 10{\cdot}81$, aus den Interferenzen am Äquator $b = 10{\cdot}89$, so dass der Rhomboederwinkel gleich $112^\circ\,43'$ herauskommt, gemessen $112^\circ\,45.'5$:

$$b = 10{\cdot}89\ \text{Å} \qquad D = 10{\cdot}81\ \text{Å}.$$

13. $Co(NH_3)_6Cr(CN)_6$:

Die Drehaufnahme um [1 1 1] lieferte aus Schichtlinienabständen $D = 10{\cdot}90$, aus der Vermessung des Äquators $b = 11{\cdot}15$, was $\alpha = 112^\circ\ 54'$ entspricht, der direkt gemessene Wert beträgt $112^\circ\ 51.'5$.

$$b = 11{\cdot}15\ \text{Å} \qquad D = 10{\cdot}90\ \text{Å}.$$

14. $Co(NH_3)_5H_2O\,Co(CN)_6$:

Die Drehaufnahme um [1 1 1] lieferte (siehe oben) $D = 10{\cdot}85$, die Vermessung des Äquators $b = 10{\cdot}74$, woraus folgt $\alpha = 112^\circ\,29'$ gegen $112^\circ\ 25.'5$ gemessen:

$$b = 10{\cdot}74\ \text{Å} \qquad D = 10{\cdot}85\ \text{Å}.$$

15. $Co(NH_3)_5H_2O \cdot Fe(CN)_6$:

Die am Äquator vermessenen Interferenzen gaben denselben b-Wert wie für das entsprechende $Co(CN)_6$-Salz, das Diagramm war nicht so scharf wie die anderen Drehdiagramme, so dass die Schichtlinienvermessung nicht sehr genau sein konnte, jedenfalls ist D nur unwesentlich verschieden von demjenigen des $Co(CN)_6$-Salzes. Wir setzen $b = 10{\cdot}74$ und bekommen mit dem gefundenen α-Wert von $112^\circ\ 29.'5$:

$$b = 10{\cdot}74\ \text{Å} \qquad D = 10{\cdot}84\ \text{Å}.$$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

16. $Co(NH_3)_4(H_2O)_2Co(CN)_3$:

Von dieser Substanz lagen Drehdiagramme um die Rhomboederkante des grossen Rhomboeders, um die grosse Flächendiagonale desselben (b-Richtung) und endlich um die kleine Flächendiagonale desselben (Kante des kleinen Rhomboeders) vor. Hieraus wurde der Winkel α zu $112^\circ 4'$ berechnet, für die Rhomboederkante lieferte die direkte Schichtlinienvermessung den Wert 12·81 oder

$$b = 10{\cdot}62\ \text{Å} \qquad D = 11{\cdot}01\ \text{Å}.$$

Die in Tabelle 3 enthaltenen Vermessungen des Elementarkörpers bei den verschiedenen Substanzen sind von etwas verschiedener Genauigkeit. Die in der Spektralkamera direkt vermessenen b-Werte dürfen auf $\pm$ 0·01 bis 0·02 Å genau sein, denn das Ergebnis war bei der Aufnahme mehrerer Diagramme immer dasselbe; um aber daraus die andere Periode (D) zu bestimmen, braucht man den Rhomboederwinkel, und die Genauigkeit der kristallographischen Daten wird bei den einzelnen Substanzen eine verschiedene sein. Wir haben versucht, durch Anschleifen die [1 1 1]-Ebene freizulegen und an dieser Fläche zu reflektieren, aber ohne brauchbare Interferenzen zu erhalten; in den Drehdiagrammen sind sichere Reflexe von dieser Ebene auch nicht nachzuweisen. In den meisten Fällen stimmen aber die aus den Schichtliniendiagrammen bestimmten Rhomboederwinkel recht gut mit den kristallographisch gefundenen überein, so dass wir hier auch die D-Werte bis auf wenige Hundertstel Å für sicher halten, eine Ausnahme liegt aber vor: $MgSiF_6$; aber auch hier darf man wohl, falls man $D = 9{\cdot}83$ setzt, mit einer Genauigkeit von 0·1 Å (1%) rechnen. Bei zwei Substanzen ($MgTiF_6$ und $MgSnF_6$) standen keine kristallographische Daten zur Verfügung.

Die Intensitäten der gefundenen Reflexe bei allen untersuchten Stoffen wiederzugeben halten wir vorläufig für überflüssig, man bemerkt eine allmähliche Abstufung derselben von $MgSiF_6$ über $MgTiF_6$ und die Silikofluoride von Mn, der Eisengruppe und dem Zn (die letzten geben alle fast identische Intensitäten), bis die Komplexverbindungen des Co und Cr (wo die Intensitäten nicht merkbar verschieden sind), die in den gegebenen Tabellen recht gut zum Ausdruck kommt. Einzelne Interferenzen mit $h + k + l$ gerade sind bei allen untersuchten Substanzen stark (wie z. B. $1\bar{1}0$, $\bar{4}22$ und $\bar{4}31$) und man gewinnt überhaupt den Eindruck, dass die Lage der G- und R-Gruppen eine in den einzelnen Kristallen weitgehend ähnliche ist.

Ganz überzeugend wird die angegebene Lage der Zentralatome dadurch festgelegt, dass die Schichtlinien ungerader Ordnung der Diagramme um die trigonale Achsenrichtung und die Kante des grossen Rhomboeders gleichzeitig um so schwächer werden, je angenäherter die beiden Ionen des Gitters gleich schwer sind, und dass diese Wirkung um so ausgesprochener ist, je schwerer die Zentralatome werden, d. h. je weniger die Wirkung der Gruppen G und R zur Geltung kommen kann. So sind diese Schichtlinien bei $MgSnF_6$ fast ebenso stark wie die gerader Ordnung, und auch beim $MgSiF_6$ sind sie nicht viel schwächer.

Es wäre natürlich von grossem Interesse, die Lage der einzelnen Gruppen G, R und D festzustellen. Nachdem wir aber gefunden hatten, dass die Elementarzelle nicht die kleine zuerst angegebene ist, wird die Struktur so parameterreich, dass diese Bestimmung nicht mehr möglich erscheint. Es sind alsdann nämlich nicht einmal alle Zentralatome M (oder L) mehr untereinander gleichwertig, und für die Gruppen G und R ergeben sich neue Freiheitsgrade. Dadurch wird allerdings die Substitution von NH_3 durch H_2O ohne Strukturänderung plausibler gemacht, die strukurtheoretischen Schwierigkeiten aber nicht aufgehoben, denn so weit wir sehen können, kommt immer eins der vier Co-Atome des Elementarkörpers, an dem die Substitution stattfindet, doch auf eine trigonale Drehachse zu liegen, was, falls man eine chemisch plausible Anordnung der sechs koordinativ gebundenen Gruppen voraussetzt, zu Widersprüchen mit der strengen Strukturtheorie führt. In dem Falle, dass das kleine Rhomboeder der Elementarkörper wäre, bestünde dieselbe Schwierigkeit für alle Kationen des Gitters. Ob die Lösung dieser Frage in der Richtung zu suchen ist, dass der Elementarkörper in Wirklichkeit noch grösser ist wie er in den Röntgenogrammen zutage tritt, oder ob wir es hier mit einer wirklichen Verletzung der strengen Strukturtheorie zu tun haben, muss vorläufig dahingestellt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde die Kristallstruktur einer Reihe Hexahydrate der Siliko-, Titan-, Zirkon- und Stannifluoride zweiwertiger Metalle sowie von Verbindungen des Typus $Co(NH_3)_6 \,.\, Co(CN)_6$, $Co(NH_3)_5H_2O \,.\, Co(CN)_6$ und $Co(NH_3)_4(H_2O)_2 \,.\, Co(CN)_6$ untersucht. Die Strukturen sind sehr ähnlich, von den beiden Ionen des Gitters liegt das eine in den Ecken, das andere in der Raummitte eines Rhomboeders von etwa 96° Kantenwinkel. Die Lage der Sechsergruppen um das Zentralatom ist aber

wahrscheinlich immer eine solche, dass der wirkliche Elementarkörper das viermal so grosse Rhomboeder mit einem Kantenwinkel von etwa 112° ist. Durch Ersetzen eines oder zwei der Ammoniakmolekeln in den Hexamminverbindungen durch H_2O bekommt man Kristalle, die bis auf kleine Unterschiede in dem Achsenverhältnis Röntgenogramme liefern, die mit denen der Hexamminverbindungen identisch sind. Auf eine Schwierigkeit der strukturtheoretischen Deutung dieser Tatsache wird hingewiesen.

Nachtrag bei der Korrektur: Da der Einwand nahe liegt, die Substanzen mit 5 und $4\,NH_3$ seien nur pseudotrigonal, war Herr Professor H. Steinmetz so liebenswürdig das oben beschriebene $Co(NH_3)_5H_2O\,.\,Co(CN)$-Präparat (das aus ziemlich grossen Einzelkristallen besteht) auf eine etwaige optische Zweiachsigkeit zu untersuchen. Er fand aber keine Andeutung einer solchen, und es scheint also notwendig die Lösung der strukturtheoretischen Schwierigkeit in einer der oben angegebenen Richtungen zu suchen.

Oslo, Chemisches Laboratorium der Universität.
15. Juni 1927.

Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssigen Phasen. V.

Von

Serg. Wosnessensky und K. Astachow.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 6. 27.)

In unserer vorigen Arbeit[1]) über dieses Thema haben wir gesagt, dass es unmöglich ist, in einer heterogenen Kette die einzelnen Potentialunterschiede an der Grenze von zwei flüssigen, nicht mischbaren Phasen praktisch zu bestimmen.

Diese Unmöglichkeit haben wir mit dem Umstand in Zusammenhang gebracht, dass man eine Kette, die nur einen unbekannten Potentialunterschied enthält, nicht zusammenstellen kann.

Allerdings bieten die von H. Wild[2]) erhaltenen Resultate einer Untersuchung der Elektrokapillarkurven in nichtwässerigen Lösungen die Möglichkeit einer indirekten Schlussfolgerung, dass nämlich bei Verteilung von KCl zwischen zwei flüssigen Phasen der Potentialunterschied an ihrer Grenze nahe Null sein muss, in keinem Falle aber 5 bis 7 Millivolt übersteigen kann. Wenn das aber der Fall ist, d. h. wenn man diesen Unterschied gleich Null annimmt, so könnte man eine heterogene Kette zusammenstellen, in der das eine Phasenpaar KCl, das andere aber den zu untersuchenden Elektrolyt enthielte; in diesem Falle besässe die Kette nur einen unbekannten Potentialunterschied.

Eine direkte experimentelle Bestätigung hat diese Schlussfolgerung jedoch bis heute nicht gefunden. Ob wir aber den Potentialunterschied an der Grenze „KCl in Wasser | KCl in nichtwässeriger Phase“ zu Null oder auch nur zu 5 Millivolt annehmen, würde einen bedeutenden prozentualen Unterschied ergeben.

In derselben Arbeit haben wir die Resultate der Untersuchung von Ketten gebracht, in denen als nichtwässerige Phase Flüssigkeiten gewählt wurden, die sich mit reinem Wasser in beliebigen Verhältnissen,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 143 (1926).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 1—38 (1922).

mit wässerigen Elektrolytlösungen aber nur in beschränktem Masse vermischen (Aceton, Methyl- und Äthylalkohol). In solchen Ketten haben wir nur eine Phasengrenze und mithin einen Potentialunterschied der betrachteten Art. Von den erhaltenen Ergebnissen verdienen gerade die Daten für Ketten mit *KCl* besondere Beachtung: die EMK dieser Ketten erwies sich unerwartet gross, wobei sich die Grösse derselben äusserst langsam (etwa nach 30 bis 40 Minuten) einstellte, und endlich ist ihre Abhängigkeit vom Verteilungskoeffizienten eine andere, als bei gleichen Ketten mit anderen Elektrolyten. Schon damals haben wir auf das Unerwartete der erhaltenen Resultate wie auch auf die Notwendigkeit eines eingehenderen Studiums dieser Besonderheiten hingewiesen.

Eine nähere Untersuchung dieser Ketten mit *KCl* hat gezeigt, dass man die erhaltenen EMK-Werte nicht auf Rechnung des Potentialunterschieds an der Grenze *KCl* in Wasser | *KCl* nichtwässeriger Phase setzen darf. Die erhaltenen EMK-Werte waren möglicherweise entweder durch eine ungleichmässige Erwärmung verschiedener Teile der Kette oder aber durch eine Berührung der verschiedenen Phasen einer Kette auf äusserem Wege durch das Thermostatwasser bedingt (sämtliche Versuche wurden in Thermostaten vorgenommen)[1]. Bei sorgfältig verkitteten Hähnen und bei völliger Annäherung sämtlicher Teile der Kette an die Thermostattemperatur, wie auch in dem Falle, wenn sich die *N*-Elektroden ausserhalb des Thermostaten befinden, sind die EMK aller ähnlichen Ketten mit *KCl* genau gleich Null.

Auch auf diese Weise gelangen wir zu dem Resultat, dass in folgender Kette:

N-Elektrode		$n\,KCl$ in Wasser	⇄	$x\,KCl$ in nicht		Elektrolyt A wässeriger Phase	⇄	A in Wasser		N-Elektrode
	π_1		π_2		π_3		π_4		π_5	

π_2 gleich Null ist; π_1 ist natürlich ebenfalls $= 0$.

Nach der Elimination der Diffusionspotentiale π_3 und π_5 durch die Einführung von Zwischenelektrolyten erhalten wir die Kette:

N-Elektrode		$n\,KCl$ in Wasser	⇄	$x\,KCl$ in nicht		gut leitende Lösung wässeriger Phase		Elektrolyt A	⇄	A in Wasser		gesättigtes KCl in Wasser		N-Elektrode
	$\pi_1 = 0$		$\pi_2 = 0$		π_3	+	π'_3		π_4		π_5	+	π'_5	
						0						0		

[1]) Ungeachtet dessen ist die beobachtete Erscheinung auch in diesem Falle von Interesse. Eine eingehende Untersuchung wird von uns vorgenommen.

die nur einen Potentialunterschied an der Grenze zweier nichtmischbarer flüssiger Phasen hat (π_4)[1].

Jetzt treten rein praktische Schwierigkeiten auf: Wie lässt sich eine solche Kette praktisch zusammenstellen? E. Baur[2]) hat eine sehr geistreiche Zusammenstellung einer solchen Kette vorgeschlagen, welche uns aber nicht befriedigt, da man bei ihr an eine bestimmte Konzentration des Elektrolyten A gebunden ist (bei welcher das Leitvermögen der nichtwässerigen Lösung A dem Leitvermögen der nichtwässerigen KCl-Lösung gleich ist); es ist jedoch von Interesse, die Werte π_4 gerade bei verschiedenen Konzentrationen von A zu messen.

Nach vielen Versuchen ist es uns gelungen, in folgender Weise eine Kette zusammenzustellen (siehe Fig. 1): 2 U-förmige Röhren mit Hähnen sind durch eine kleine Π-förmige Röhre miteinander verbunden; in die linke Röhre füllt man die wässerige und die nichtwässerige Phase, zwischen denen KCl (1 und 2) verteilt ist; in den breiten Teil der rechten Röhre (oberhalb des Hahnes) werden die wässerige und die nichtwässerige Phase gegossen, zwischen denen der zu untersuchende Elektrolyt verteilt ist (4 und 5); die nichtwässerigen Phasen beider Röhren werden durch eine Π-förmige Röhre verbunden, die mit einer gut leitenden nichtwässerigen Lösung angefüllt ist; die schmalen Schenkelstellen der beiden U-förmigen Röhren werden mit N-Elektroden verbunden.

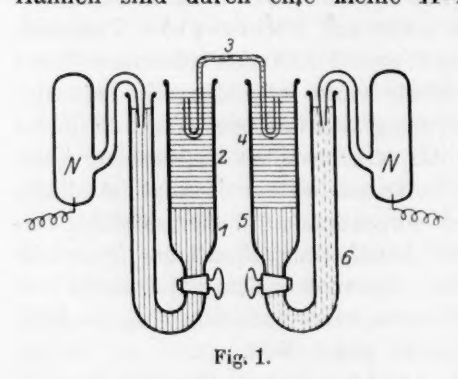


Fig. 1.

Es empfiehlt sich, die Π-förmige Röhre nicht ganz mit jener gut leitenden nichtwässerigen Lösung anzufüllen, sondern diese in ihren nach oben umgebogenen Enden mit den entsprechenden nichtwässerigen Lösungen zu überschichten (2 oder 4), in die das betreffende Ende getaucht wird.

Wir haben solche Ketten von folgender Zusammensetzung untersucht:

N-Elektrode	$n\,KCl$ in Wasser	⇄	$x\,KCl$ in	gesättigtes HCl Amylalkohol	Elektrolyt A	⇄	A in Wasser	gesättigtes KCl in Wasser	N-Elektrode

[1]) E. Baur, Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 547 (1926).

[2]) Loc. cit.

Die Messungen wurden in der Weise vorgenommen, wie das in unseren früheren Arbeiten beschrieben worden ist.

Die Messungsergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 5 wiedergegeben. Parallel haben wir auch die Verteilung einer Reihe benutzter Elektrolyte untersucht (Tabelle 1, 2 und 3).

Hier muss bemerkt werden, dass sich in den meisten Fällen die EMK jeder Kette sehr schnell einstellte und im weiteren konstant blieb. Die Ablesungen an der Brücke liessen sich genau und reproduzierbar vornehmen. Die geringste Verunreinigung einer der beiden Phasengrenzen mit Salzsäure aus der Röhre (3) änderte jedoch die EMK sofort in auffallendster Weise. Eine willkürliche Verunreinigung einer der beiden Grenzen durch Einführung geringer Mengen eines fremden Elektrolyten (durch eine feine Kapillare), besonders von Säuren, rief ebenfalls eine starke Änderung des EMK hervor, obgleich die Phasen hierbei im ganzen nicht verunreinigt wurden.

In den angeführten Tabellen sind die Konzentrationen in Normalitäten und die EMK in Millivolt gegeben. Die Zeichen vor den EMK-Werten bezeichnen die Ladung der wässerigen Phase. Die Verteilungskoeffizienten drückt das Verhältnis

$$\frac{\text{Konzentration in nichtwässeriger Phase}}{\text{Konzentration in wässeriger Phase}} = K$$

aus. C_1 gleich Konzentration in nichtwässeriger Phase, C_2 — in Wasser.

Tabelle 1. CH_3COOH.

— Wasser | Amylalkohol +.

C_2	EMK
0·001	15
0·002	10
0·01	12
0·1	12
1·0	12

Verteilung.

C_1	C_2	K
0·080	0·088	0·909
0·331	0·352	0·940
0·730	0·794	0·918
0·948	1·025	0·925
1·208	1·326	0·911

Tabelle 2. $\frac{CdCl_2}{2}$.

— Wasser | Amylalkohol +.

C_2	EMK
0·01	10
0·02	11
0·10	17
0·20	23

Verteilung.

C_1 C_2	K
K ist durch Extrapolation nach den Herzschen Daten bestimmt[1])	0·0017
	0·0018
	0·0024
	0·0056

[1]) Herz, Verteilungsgesetz. Stuttgart 1906.

Tabelle 3. $\frac{HgCl_2}{2}$.

— Wasser | Amylalkohol +.

C_2	EMK
0·02	26
0·10	20
0·50	18

Verteilung.

C_1	C_2	$\frac{C1}{C2}$
0·013	0·0072	2·02
0·072	0·0378	1·92
0·139	0·0688	1·82

Tabelle 4. Einfluss der Säurekonzentration auf die EMK.
— Wasser | Amylalkohol +.

HNO_3		HCl		$\frac{H_2SO_4}{2}$		$\frac{H_3PO_4}{2}$	
C	EMK	C	EMK	C	EMK	C	EMK
0·01	30	0·001	20	0·10	72	0·01	56
0·04	38	0·010	40	0·20	72	0·02	60
0·10	42	0·100	57	0·50	72	0·10	64
0·40	56	0·500	67	1·00	72	0·50	76
1·00	58	0·700	68			1·00	80
		1·000	68				

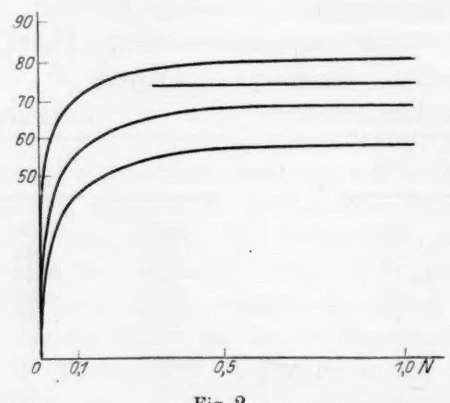


Fig. 2.

Tabelle 5. 0·1 norm. Lösungen.

$NaCl$	+ 14	KCl	— 14	NH_4Cl	— 19	HCl	— 57
$NaBr$	+ 32	KBr	— 7	NH_4Br	— 4	HBr	—
NaJ	+ 44	KJ	+ 18	NH_4J	—	HJ	—
$\frac{Na_2SO_4}{2}$	— 41	$\frac{K_2SO_4}{2}$	— 52	$\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	— 65	$\frac{H_2SO_4}{2}$	— 72

Tabelle 5 (Fortsetzung).

$NaNO_3$	$+30$	KNO_3	$+21$	NH_4NO_3	-4	HNO_3	-42
$NaCH_3CO_2$	$+4$	KCH_3CO_2	$+6$	$NH_4CH_3CO_2$	-20	CH_3COON	-12
$\frac{Na_2HPO_4}{2}$	-35	$\frac{K_2HPO_4}{2}$	-67	$\frac{(NH_4)_2HPO_4}{2}$	-41	$\frac{H_3PO_4}{2}$	-64
$\frac{Na_2CO_3}{2}$	-35	$\frac{K_2CO_3}{2}$	-38	$\frac{(NH_4)_2CO_3}{2}$	-20	$\frac{H_2CO_3}{2}$	—
$NaOH$	-16	KOH	-16	NH_4OH	$+5$	—	—

Wenn man die in Tabelle 5 gebrachten Daten wie in der folgenden Tabelle 6 zusammenstellt, so kann man zu einigen interessanten Schlüssen gelangen.

Tabelle 6.

	J^-	Br^-	NO_3^-	OH^-	CH_3COO^-	Cl^-	$\frac{CO_3^{=}}{2}$	$\frac{HPO_4^{=}}{2}$	$\frac{SO_4^{=}}{2}$
Na^+	$+44$	$+32$	$+30$	$+16$	$+4$	$+14$	-35	-35	-41
K^+	$+18$	$+8$	$+21$	$+16$	$+6$	-14	-38	-67	-52
NH_4^+	—	-4	-4	-5	-16	-18	-20	-41	-65
H^+	—	—	-42	—	-12	-57	—	-64	-72

Die angeführten Messungsresultate gestatten folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Bei nicht allzugrossen Konzentrationen des zu verteilenden Elektrolyten bleibt der Potentialunterschied an der Phasengrenze konstant, wenn der Verteilungskoeffizient dieses Elektrolyten konstant ist.

Bei hohen Konzentrationen jedoch (mehr als 0·5 norm.) erreicht der Potentialunterschied einen bestimmten Betrag und bleibt konstant, auch wenn der Verteilungskoeffizient sich ändert. Es ist bekannt, dass bei starken Mineralsäuren der Verteilungskoeffizient bei Konzentrationszunahme ständig abnimmt, während das Potential — wie sich hier zeigt —, angefangen von einer Konzentration von beispielweise 0·5 norm., konstant bleibt (bei H_2SO_4 sogar auch bei kleineren Konzentrationen).

2. Nach der Grösse der Ladung, welche der Phase zugeteilt wird, verteilen sich die Kationen und Anionen in bestimmter Reihenfolge. Dabei ist es leicht zu bemerken, dass sich die Kationen nach dem Grade ihrer Hydratation verteilen: die Hydratation $Na : K : H$ wird durch das Verhältnis 8·4 : 5·4 : 1[1]) charakterisiert. Leider stehen uns keine sicheren Daten über den Hydratationsgrad der Anionen zur Verfügung; jedoch

[1]) Eggert, Lehrbuch d. phys. Chemie. 1926.

gestatten die vorhandenen Daten wie auch die allgemein bekannten Eigenschaften der untersuchten Anionen den Schluss, dass sich die Anionen in der erhaltenen Reihe nach der Stärke ihrer Hydratation ordnen. Hieraus wird auch der Sinn der Tabelle 6 klar: Bei gleichem Anion erteilt nämlich dasjenige Kation der wässerigen Phase die grössere positive Ladung, welches in stärkerem Grade hydratisiert ist; umgekehrt erteilt bei gleichem Kation dasjenige Anion der wässerigen Phase die grössere negative Ladung, welches ebenfalls stärker hydratisiert ist. Diese Gesetzmässigkeit steht zweifellos auch mit der Erscheinung der Elektrolytverteilung zwischen zwei Phasen und mit dem Einfluss dieser Verteilung auf die Grösse des sich bildenden Potentials im Zusammenhang.

Moskau, Technische Hochschule.
Mai 1927.

Experimentelle Prüfung der Theorie der Lokalströme.

Von

M. Centnerszwer und M. Straumanis.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 5. 27.)

1. Gegenwärtiger Stand der Frage.

Zur Erklärung der Tatsache, dass „reines" Zink sich langsamer in Säuren löst als „Handelszink" (welches Beimengungen edlerer Metalle enthält), schuf de la Rive[1]) die Theorie der Lokalströme. Er nahm an, dass beim Eintauchen des „unreinen" Zinks in eine Säure auf der Oberfläche des Metalls eine grosse Zahl von „Lokalelementen" entsteht, indem die Zinkoberfläche zur Anode, die Partikel des edleren Metalls zu Kathoden werden. Zwischen der Anode und den Kathoden entstehen „Lokalströme", unter deren Wirkung — in Übereinstimmung mit dem Faradayschen Gesetz — Zink in Lösung geht, während an den „Lokalkathoden" Wasserstoffentwicklung stattfindet.

Einen bedeutenden Fortschritt dieser Theorie brachte die Arbeit von Ericson-Aurén und Palmaer[2]), welche die Überspannung des Wasserstoffs an den „Lokalkathoden" berücksichtigte. Auf Grund des bekannten Potentials des Zinks und der gleichfalls als bekannt vorausgesetzten Überspannung des Wasserstoffs an der Kathode berechneten sie die elektromotorische Kraft des „Einzelelements"

Zink — Säure — [Kathodenmetall + Wasserstoff].

Weil nun die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks im galvanischen Element der Stromstärke proportional sein muss, letztere aber durch das Ohmsche Gesetz an die elektromotorische Kraft des Elements und seinen Gesamtwiderstand gebunden ist, so leiteten die Verfasser folgenden mathematischen Ausdruck für die Lösungsgeschwindigkeit (ϱ) des Zinks ab:

$$\varrho = f\frac{k}{c}\left(\frac{0.0576}{n}\log\frac{P_1}{p_1} - 0.0576\log\frac{P_2}{p_2} - \pi_x\right).$$

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. **43**, 425 (1830).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1902).

Darin bedeuten: f eine Konstante, k die Leitfähigkeit der Säure, c die Widerstandskapazität der Anordnung, P_1 und p_1 den Lösungsdruck bzw. den osmotischen Druck des Zinks, P_2 und p_2 den Lösungsdruck bzw. den osmotischen Druck des Wasserstoffs und π_x die Überspannung des Wasserstoffs. Diese Formel haben die Verfasser durch eine Reihe von Beispielen zu stützen gesucht[1]).

Die Theorie von Ericson Aurén und Palmaer geht vom Standpunkt der klassischen Theorie von Nernst[2]) über die „elektromotorische Wirksamkeit der Ionen" aus. Jedoch gilt die Theorie von Nernst streng genommen nur für die Statik der galvanischen Prozesse im Element, das heisst nur für den Fall, wenn die Stromstärke im galvanischen Element gleich Null ist. Tritt das Element in Tätigkeit und wird seine Stromstärke grösser als Null, dann tritt die sogenannte Polarisation auf. Einerseits sinkt das Potential der Anode, anderseits steigt die Überspannung des Wasserstoffs an der Kathode, und zwar treten beide Erscheinungen in um so grösserem Masse auf, je grösser die Stromstärke wird. Offensichtlich verliert dann die Formel von Ericson Aurén und Palmaer ihre eindeutige Bedeutung.

In der Tat haben einige experimentelle Arbeiten[3]) auf Tatsachen aufmerksam gemacht, welche mit den Forderungen der obigen Theorie im Widerspruch stehen. Um diesen Ausnahmen rein formal Rechnung zu tragen, haben die Verfasser vorliegender Arbeit für die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks (ϱ) folgenden Ausdruck gebraucht[4]):

$$\varrho = \frac{k}{c}(\pi - \pi_x - \pi_y),$$

in welchem π das Potential der Anode „im Ruhezustand", π_x die Überspannung des Wasserstoffs und das Zusatzglied π_y den Potentialfall der Anode unter dem Einfluss des Lösungsprozesses bedeutet.

Über die physikalisch-chemischen Prozesse, welche die Polarisation und die Überspannungen hervorrufen, kann man sich vorläufig nur ein allgemeines Bild machen.

W. Ostwald[5]) betont, dass das Primäre im galvanischen Element der chemische Vorgang ist, den die galvanischen Ströme, da es sich

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1902); **45**, 182 (1903); **56**, 689 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 129 (1889).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 563 (1918); **118**, 415 (1925); Vondraček und Izák-Križko, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas (4) **44**, 376 (1925).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 438 (1925).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 545 (1892); vgl. auch Förster, Elektrochemie, S. 297. Leipzig 1922.

um Ionenbildung und Verdrängung handelt, „begleiten“ müssen. Legen wir der galvanischen Stromerzeugung das einfache Schema von Nernst[1]) zugrunde, so lässt sich der chemische Vorgang im Lokalelement in folgende Teilreaktionen zerlegen:

$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus \qquad (1)$$

$$2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2H \qquad (2)$$

$$2H \rightarrow H_2 \qquad (3)$$

Finden alle drei Reaktionen „momentan“ statt, so wird die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Zinkionen von der Anode und der Wasserstoffionen zur Kathode bestimmt[2]). Experimentell ist ein ähnlicher Fall bisher nur bei der Auflösung des Magnesiums in Säuren festgestellt worden[3]). Ist aber die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs von der Diffusionsgeschwindigkeit unabhängig, so wird das „Tempo“ der ganzen Reaktion durch denjenigen Teilvorgang bestimmt, welcher am langsamsten verläuft. Welchem Teilvorgang diese Rolle zukommt, darüber sind allerdings die Ansichten geteilt.

Smits[4]) nimmt an, dass die Reaktionen (1) und (2) in der festen Phase vor sich gehen und zwar langsam genug, um die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs zu beeinflussen. Als Folgen einer Verzögerung der Einstellung der Gleichgewichte in den festen Phasen treten die bekannten Erscheinungen der „Polarisation“, der „Passivität“ und der „Überspannung“ auf.

Le Blanc[5]) verlegt die den Gesamtvorgang verzögernde Reaktion in die flüssige Phase und neigt zu der Ansicht, dass die „Zeitreaktion“ in der Hydratation der Ionen beruht.

Centnerszwer und Sachs[6]) haben die Ansicht ausgesprochen, dass eine Verzögerung des Lösungsvorgangs des Metalls und der Abscheidung des Wasserstoffs durch den langsamen Durchgang der Ionen durch die „die dielektrische Haut“ verursacht wird, welche nach der Theorie von Helmholtz[7]) an der Grenze zwischen der festen und flüssigen Phase sich ausbildet. Ähnliche Anschauungen finden wir bei

[1]) Theoretische Chemie S. 854. Stuttgart 1926.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 (1904).

[3]) E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 56 (1904); M. Centnerszwer, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **42**, 579 (1923); **42**, 1065 (1923).

[4]) Die Theorie der Allotropie S. 159, 166. Leipzig 1921.

[5]) Lehrbuch d. Elektrochemie, S. 338. Leipzig 1925. 11. und 12. Aufl.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 752 (1914).

[7]) Wied. Ann. der Physik **7**, 337 (1879).

Reichinstein[1]), welcher annimmt, dass die Teilreaktionen (1) und (2) in dem Raum stattfinden, „welcher an der Phasengrenze durch die Adsorption der Bestandteile der flüssigen oder gasförmigen Phase durch den festen Stoff gegeben ist". Diesen Raum nennt der Verfasser „das Adsorptionsvolumen".

Die Geschwindigkeit der Reaktion (3) ist zur Erklärung der „Überspannung" des Wasserstoffs insbesondere von Bonhoeffer[2]) in Betracht gezogen worden. Letzterer fand, dass die Reihenfolge der Überspannungen des Wasserstoffs an verschiedenen Metallen mit der Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit der Metalle auf die Reaktion (3) übereinstimmt[3]).

Keine einzige der hier angeführten Hypothesen ist imstande, die beobachteten Verzögerungserscheinungen bei der Auflösung der Metalle in Säuren quantitativ zu beschreiben. Um den im „Lokalelement" stattfindenden Vorgängen möglichst nahe zu kommen, haben in allerletzter Zeit Thiel und Eckell[4]) die Stromstärke und die Elektrodenpotentiale im Element: Zink — Säure — Fremdmetall gemessen. Sie fanden, dass die von der Metallkombination gelieferte Geschwindigkeit stets hinter dem Betrag zurückbleibt, der nach der Lösungsgeschwindigkeit der isolierten *Zn*-Platte und der aus der Stromstärke berechneten Geschwindigkeit der Entwicklung am Fremdmetall sich als Summe erwarten lässt.

2. Versuchsanordnung.

Unabhängig von Thiel und Eckell haben wir die Erscheinungen der Auflösung der Metalle am „Modell des Lokalelements" eingehend studiert. Unsere Versuchsanordnung ist in der Fig. 1 schematisch dargestellt.

Die Zinkanode (*Zn*) und die Platinkathode tauchen in die Säure (*a*), welche sich im Thermostat befindet. Die Zelle kann durch den Stöpselwiderstand R und das Ampermeter b kurz geschlossen werden. Dann ergibt die abgelesene Stromstärke direkt die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks[5]). Gleichzeitig gestattet unsere Anordnung sowohl das Anodendotential wie auch die Überspannung einzeln zu messen. Zu

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 472 (1920).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 199 (1924).

[3]) Zusammenstellung der Theorien der Überspannungen: Centnerszwer u. Straumanis, Acta Universitatis Latviensis **15**, 464 (1926).

[4]) Chem. Zentralbl. I, 857 (1927).

[5]) Da, wie festgestellt, sämtlicher Wasserstoff an der Kathode entwickelt wird.

diesem Zweck ist das Lösungsgefäss *a* durch den Heber *h* mit der Wasserstoffelektrode *W* verbunden (welche stets mit $^1/_2$-norm. H_2SO_4 beschickt war). Schliesst man jetzt den Stromkreis durch 1 und 5 (wie es in der Zeichnung angedeutet ist), so kann man das Potential des Zinks mit Hilfe des Kompensationsapparats messen. Will man dagegen die Überspannung des Wasserstoffs an der Kathode ermitteln, so kehrt man das Ende des Hebers *h* um und verbindet 5 mit 2.

Die links von der Zelle gezeichnete Anordnung dient zur Messung des inneren Widerstands der Zelle nach der Methode von Nernst und Haagn[1]) mit einer Abänderung von Dolezalek und Gahl[2]). Sie

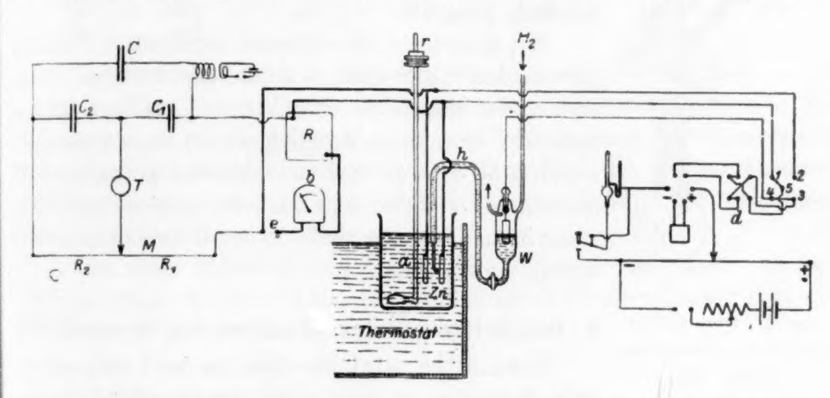


Fig. 1. Anordnung zur gleichzeitigen Messung der Stromstärke, der Einzelpotentiale und des inneren Widerstands im Lokalelement.

besteht aus drei Kondensatoren C, C_1 und C_2, der Messbrücke M und dem Telephon T. Der gesuchte Widerstand x wird aus der Gleichung $\frac{C_2}{C_1} = \frac{x + R_1}{R_2}$ berechnet.

Wir wollen jetzt einige Worte der Vorbehandlung und der Zusammenstellung der beiden Elektroden widmen.

Die Anode bestand aus einer chemisch reinen Zinkplatte von 2×2 cm² Oberfläche. Sie war an einen Kupferdraht angelötet, welcher durch ein Glasrohr durchgeführt und mit Picein abgedichtet war (Fig. 2). Vor jedem Versuch wurde die glattgeschliffene Anode mit 6-norm. Salzsäure geätzt, und zwar so lange, bis die kristallinische

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 493 (1896).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 429 (1901); Block, Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 442 (1907).

Struktur deutlich sichtbar war. Dann wurde sie abgespült und in destilliertes Wasser eingetaucht.

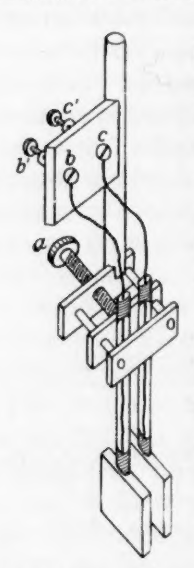


Fig. 2. Der Aufbau der beiden Elektroden in der Zelle.

Die Kathode wurde vor jedem Versuch mit einer schwammigen Schicht des zu untersuchenden Metalls elektrolytisch bedeckt, um den Umständen möglichst nahe zu kommen, unter denen die Auflösung des Zinks in Gegenwart eines Fremdmetalls stattfindet. Die Vorbereitung der einzelnen Kathoden wurde in der gleichen Weise vorgenommen, wie es früher bei der Messung der Überspannungen zu geschehen pflegte[1]).

Mit Ausnahme der einander zugekehrten Flächen der beiden Elektroden wurden alle übrigen Oberflächen der Metalle mit einer Wachs-Paraffinmischung bedeckt. Besondere Sorgfalt wurde dem Umstande zugewandt, dass die beiden Elektroden genau parallel zueinander standen und dass ihr gegenseitiger Abstand immer derselbe blieb. In den meisten Versuchen betrug er 0·5 cm.

3. Das Zeitgesetz der Abnahme der Stromstärke.

Bekanntlich wird das Zink an der Luft passiv[2]). Sein Potential ist stets edler als das Potential des geätzten Metalls. So ergab in unseren Versuchen Zink „Kahlbaum" in Stangen in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure ein Anfangspotential von — 0·68 Volt. Nach einem Tag stieg aber das Potential in derselben Säure auf — 0·705 Volt und nach zwei Tagen auf — 0·710, wobei das Metall durch die Säure etwas angegriffen wurde. Ätzt man das Zink mit konzentrierter Salzsäure, so zeigt es zunächst ein Potential von — 0·74 Volt, welches jedoch in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure wieder fällt und sich allmählich der Grösse von — 0·71 Volt nähert. Amalgamiertes Zink besitzt das unedelste und auch das beständigste Potential, nämlich — 0·785 Volt in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure[3]).

Die konstantesten Werte erhält man, wenn man einen Teil des Zinks als Anode in der von uns gewählten Anordnung gelöst hat, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 440 (1925).

2) Sackur, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 841 (1904); W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 755 (1905).

3) Horsch bestimmte das Normalpotential des Zinks zu 0·758 ± 0·002 Volt. Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1787 (1920).

Tabelle 1. Potential des anodisch geätzten Zinks im *Zn-Pt*-Element. Elektrolyt: $^1/_2$-norm. H_2SO_4. Temperatur = 25°. Volum der Flüssigkeit = 250 cm³. Umdrehungszahl des Rührers = 125 in der Minute.

t in Min.	ε in Millivolt	η in Millivolt	E in Millivolt	r in Ohm	ϱ in Ohm[1])	i in Milliamp.
0	721	—	—	—	—	—
10	688	26	662	1·13	1·43	258
20	691	26	665	1·13	1·49	254
30	690	26	664	1·13	1·53	250
40	688	26	662	1·13	1·54	248
50	686	26	660	1·13	1·56	245
60	685	26	659	1·13	1·59	242
70	684	26	658	1·13	1·63	238
80	723	—	—	—	—	—

In dieser und auch in allen folgenden Tabellen bezeichnen: t — die Zeit, ε — das Potential des Zinks gegen die Wasserstoffelektrode (das Minuszeichen ist weggelassen), η — die Überspannung des Wasserstoffs, E — die (berechnete) elektromotorische Kraft der Zelle, r — den äusseren Widerstand, ϱ — den inneren Widerstand der Zelle, i die gemessene Stromstärke.

Die erste Ablesung von ε zeigt das Potential des Zinks vor dem Stromschluss, die letzte Ablesung geschah nach der Stromunterbrechung. Wir sehen aus der Tabelle 1, dass das Potential des Zinks nach Stromschluss fällt, dann aber während 80 Minuten ziemlich konstant bleibt. Ebenso unveränderlich bleibt während der ganzen Zeit die Überspannung. Daraus folgt auch die Konstanz der elektromotorischen Kraft der Zelle. Trotzdem bemerken wir, dass die Stromstärke im Element stetig fällt. Da der äussere Widerstand des Elements während des ganzen Versuchs unverändert blieb (das Element war in diesem Fall durch das Ampermeter kurzgeschlossen), so folgt daraus, dass der innere Widerstand des Elements sich stetig vergrösserte.

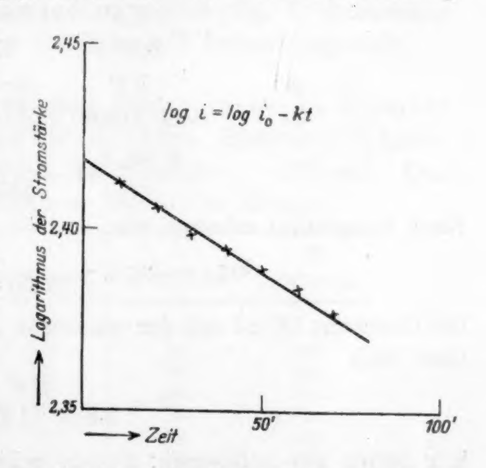


Fig. 3. Abhängigkeit der Logarithmen der Stromstärke von der Zeit.

[1]) Berechnet nach dem Ohmschen Gesetz aus E und i, nach Abzug von r_1.

Zeichnen wir im Koordinatennetz die Logarithmen der Stromstärke als Ordinaten gegen die zugehörigen Zeiten als Abszissen ein, so erhalten wir eine gerade Linie (Fig. 3). Daraus folgt:

$$\log i = \log i_0 - kt, \tag{4}$$

wenn i_0 die anfängliche Stromstärke bezeichnet. Nun ist aber die Stromstärke proportional der Lösungsgeschwindigkeit des Zinks. Messen wir letztere durch das in der Zeiteinheit entwickelte Volum des Wasserstoffs (v) und berücksichtigen, dass 1 Ampere 6,96 cm³ Wasserstoff pro Minute entwickelt, so ist

$$\frac{dv}{dt} = 6{,}96\, i. \tag{5}$$

Nach dem Gesetz von Boguski gilt für die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks folgende Gleichung[1]):

$$\frac{dv}{dt} = KF\left(C_0 - \frac{v}{11206\, V}\right), \tag{6}$$

in welcher K eine Konstante, F die freie Oberfläche des Zinks, C_0 die Anfangskonzentration der Säure (in g-Äquivalent. pro cm³), v das zur Zeit ausgeschiedene Wasserstoffvolum und V das Volum der Säure bezeichnet. Aus den Gleichungen (5) und (6) folgt:

$$i = \frac{KF}{6{,}96\, V} \cdot \frac{11206\, C_0 V - v}{11206}. \tag{7}$$

$$\frac{di}{dt} = -\frac{KF}{6{\cdot}96 \cdot 11206 \cdot V} \frac{dv}{dt} = -\frac{KF}{11206 \cdot V} \cdot i.$$

$$\frac{d \log_n i}{dt} = -\frac{KF}{11206 \cdot V}. \tag{8}$$

Nach Integration erhalten wir:

$$\log i = \log i_0 - \frac{KF}{2{\cdot}303 \cdot 11206 \cdot V} \cdot t. \tag{9}$$

Die Gleichung (9) ist mit der empirisch gefundenen Gleichung (4) identisch, falls

$$k = \frac{KF}{2{\cdot}303 \cdot 11206 \cdot V}. \tag{10}$$

Wir dürfen also schliessen: Bleibt während der Auflösung eines Metalls in einer Säure in einer galvanischen Zelle sein Potential konstant, so fällt der Logarithmus der Stromstärke proportional der Zeit.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 715 (1914).

Aus der in der Fig. 3 gezeichneten Geraden ermitteln wir für den in der Tabelle 1 angeführten Versuch

$$k = \frac{\log i_0 - \log i}{t} = \mathbf{0{\cdot}000606}.$$

Zur Berechnung von K benutzen wir die Gleichung (7), indem wir für $t = 0$, $v = 0$ und $i = 0{\cdot}262$ Amp. setzen. Wir erhalten dann

$$K = \frac{6{\cdot}96 \cdot i}{C_0 \cdot F} = \frac{6{\cdot}96 \cdot 0{\cdot}262}{0{\cdot}0005 \cdot 4} = 912.$$

Dann ist aus Gleichung (10)

$$k = \frac{912 \cdot 4}{2{\cdot}303 \cdot 11206 \cdot 250} = \mathbf{0{\cdot}000565}.$$

Wir können somit die Übereinstimmung für genügend betrachten.

4. Einfluss der Stromstärke auf das Potential des Zinks in der *Zn-Pt*-Zelle.

Der Vollständigkeit halber sei folgender Versuch angeführt, in welchem der Einfluss der Stromstärke auf die Polarisation der *Zn-Pt*-Zelle veranschaulicht wird. In diesem Versuch wurde der äussere Widerstand mit Hilfe des Widerstandskastens R (Fig. 1) stufenweise verändert. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Potentiale des geätzten Zinks im *Pt-Zn*-Element in ihrer Abhängigkeit von der Stromstärke. Elektrolyt: 1/2-norm. H_2SO_4. Temperatur = 25°. Volum der Flüssigkeit = 250 cm³. Umdrehungszahl des Rührers = 125 in der Minute.

r in Ohm	i in Milliamp.	ε in Millivolt	η in Millivolt	E in Millivolt
∞	0	758	—	—
80·1	8·2	742	16	726
40·1	16·6	731	16	715
20·1	32·1	731	15	716
10·1	60·0	729	15	714
8·13	72·7	709	19	690
7·13	81·5	711	23	688
6·13	92·4	709	23	686
5·13	100·8	706	23	683
4·13	127·3	703	23	680
3·13	145	701	23	678
2·13	191	696	29	667
1·13	265	688	25	663
0·23	447	681	33	648
∞	0	721	—	—

Weil nun mit steigender Stromstärke das Potential des Zinks fällt (Kurve ε in der Fig. 4), die Überspannung hingegen steigt (Kurve η der Fig. 4), so ergibt sich als Resultat beider Einzelwirkungen ein um so stärkeres Fallen der elektromotorischen Kraft unseres Lokalelements (Kurve E der Fig. 4).

Vergleichen wir die ε-Kurve der Fig. 4 mit den bekannten „Strom-

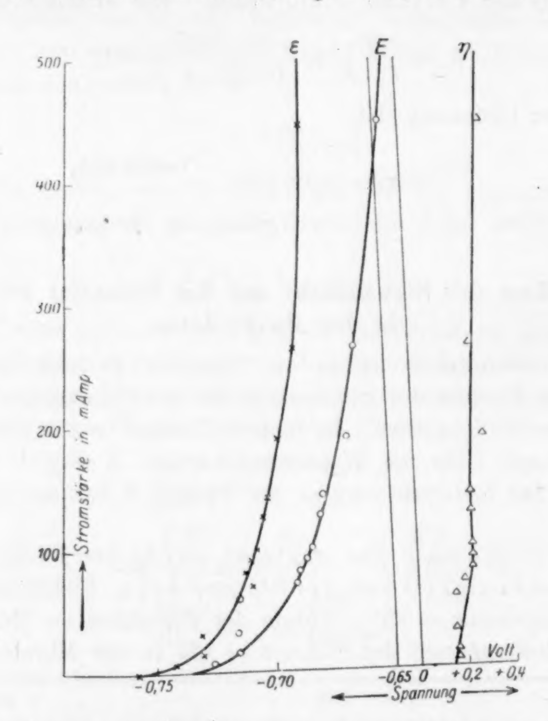


Fig. 4. Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Lokalelements von der Stromstärke. Kurve ε: das Potential des Zinks; Kurve η: die Überspannung des Wasserstoffs; E: die Gesamtspannung des Elements.

spannungskurven" bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen[1]), so können wir sagen, dass beide Arten demselben Typus angehören. Bei steigender Stromstärke wird der (absolute) Wert des Zinkpotentials immer kleiner und nähert sich asymptotisch dem Werte von —0·68 Volt (vgl. Tabelle 1).

[1]) M. Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 299 (1891).

5. Einfluss der Konzentration und der Natur der Säure auf die Stromstärke im Lokalelement.

In den Tabellen 3 und 4 sind die Resultate einiger Versuche mitgeteilt, welche mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure verschiedener Konzentration angestellt waren. Das Zink-Platinelement war in diesen Versuchen durch das Amperemeter kurz geschlossen. In allen diesen Versuchen haben wir beobachtet, dass das Potential der Zinkanode nach Stromschluss edler wurde, in voller Übereinstimmung mit den im Abschnitt 3 mitgeteilten Beobachtungen. Unterbricht man aber den Strom, so stellt sich das Anfangspotential sofort wieder ein. Es erwies sich weiter, dass dieser „Potentialabfall" um so grösser war, je verdünnter die angewandte Säure war. So betrug der Potentialfall des Zinks während der Auflösung in $^1/_{100}$-norm. HCl 185 Millivolt, in $^1/_2$-norm. HCl aber nur 21 Millivolt. Wir geben weiter unten nur diejenigen Werte der Stromstärke an, welche wir 10 Minuten nach Stromschluss beobachtet hatten, indem wir nur allgemein bemerken, dass während des Stromdurchgangs die Stromstärke allmählich fiel (in Übereinstimmung mit dem auf S. 376 mitgeteilten logarithmischen Gesetz), während das Potential des Zinks und die Überspannung des Wasserstoffs während des Versuchs merklich konstant blieben.

In den Tabellen 3 und 4 geben wir zuerst die äquivalente Leitfähigkeit der Säure (λ), deren Werte wir dem Werke Waldens: „Leitfähigkeit der Lösungen" entnommen haben. ε, η und E haben dieselben Bezeichnungen wie in der Tabelle 1 (vgl. S. 375). Unter $i_{\text{beob.}}$ ist die nach 10 Minuten abgelesene Stromstärke im Zn-Pt-Element angegeben, unter $i_{\text{ber.}}$ die aus der Leitfähigkeit berechnete Stromstärke. Die Berechnung fusste auf dem Ohmschen Gesetz:

$$i = \frac{E}{r + \varrho}, \tag{11}$$

wobei r = dem Widerstand des Amperemeters + Widerstand der Zuleitungen und $\varrho = \frac{Gv}{\lambda}$[1]). In der letzten Spalte der Tabellen haben wir die „Konstante der Lösungsgeschwindigkeit" (K) angegeben, bezogen auf 1 cm² Oberfläche und 1 G-äquiv. Säure im cm³. Die Konstante K wurde nach der Formel (7), S. 376 berechnet. Für die Anfangsgeschwindigkeit ist $v = 0$, und Formel 7 ergibt

$$K = \frac{6{\cdot}96\, i_0}{C_0 F}. \tag{12}$$

[1]) Die Widerstandskapazität des Elements (G) betrug in unseren Versuchen $^1/_8$.

Tabelle 3. Auflösung des Zinks im Zn-Pt-Element in verschiedenen Säuren. Temperatur = 25°. Volum der Säure = 250 cm³. Umdrehungszahl des Rührers = 125 in der Minute. Äusserer Widerstand: $r_1 = 0.23\ \Omega$.

Säure	Konzentration der Säure	λ bei 25°	ε Millivolt	η Millivolt	E Millivolt	$i_{beob.}$ Milliamp.	$i_{ber.}$ Milliamp.	K
H_2SO_4	2/1 norm.	199 [1]	661	49	612	1195	1125	1040
	1/1 „	215 [1]	664	30	634	800	782	1392
	1/2 „	222 [1]	659	30	629	490	464	1705
	1/4 „	235 [2]	655	33	623	278	264	1935
HCl	1/2 „	353 [3]	718	30	688	744	733	2589
	1/4 „	372 [3]	710	27	683	438	434	3049
	1/8 „	382 [3]	691	28	663	237	233	3298
	1/10 „	390 [3]	688	30	658	195	191	3392
HBr	1/2 „	364 [3]	725	37	698	772	761	2686
	1/4 „	377 [3]	713	25	688	460	442	3202
	1/8 „	385 [3]	694	27	666	245	235	3410
	1/10 „	387 [3]	691	36	655	200	189	3479
HJ	1/4 „	376 [3]	718	30	688	450	441	3132
	1/8 „	384 [3]	710	40	670	251	235	3493
	1/10 „	394 [3]	706	50	656	206	189	3584
$CHCl_2 \cdot COOH$	1/2 „	116 [4]	648	18	530	282	222	981
$CCl_3 \cdot COOH$	1/2 „	272 [4]	644	−155	799	485	695	1688

In der Fig. 5 sind die Potentiale des Zinks während der Auflösung als Funktion der Konzentration der Säure aufgetragen. Man ersieht daraus, dass das Potential des Zinks mit steigender Konzentration der Säure immer negativer wird und sich einem Grenzwert nähert, welcher jedoch für verschiedene Säuren verschieden ist [vgl. Tabelle 3 und 4[5]]. Er ist am negativsten bei den Halogenwasserstoffsäuren und am positivsten bei den organischen Säuren ($HCOOH$ und CH_3COOH). Allgemein kann man sagen, dass das Potential des Zinks während seiner Auflösung um so unedler wird, je grösser die spezifische Leitfähigkeit der Säure ist.

---

[1] P. Walden, Leitvermögen der Lösungen, Bd. II, S. 25, Leipzig 1924; extrapoliert auf 25°.

[2] P. Walden, ebendaselbst, S. 102.

[3] P. Walden, ebendaselbst, S. 110, 111.

[4] Mameli, Gazz. chim. Ital. **41**, I, 294 (1911).

[5] Vgl. auch A. Smits, Die Theorie der Allotropie, S. 403. Leipzig 1921.

Tabelle 4. **Auflösung des Zinks im *Zn*-*Pt*-Element in verschiedenen Säuren.** Temperatur = 25°. Volum der Säure = 250 cm³. Umdrehungszahl des Rührers = 125 in der Minute. Äusserer Widerstand: $r_1 = 1{\cdot}13\ \Omega$.

Säure	Konzentration der Säure	λ bei 25°	ε in Millivolt	η in Millivolt	E in Millivolt	$i_{beob.}$ in Milliamp.	$i_{ber.}$ in Milliamp.	K
H_2SO_4	1/8 norm.	249 [1]	648	39	609	132·1	118	1839
	1/10 „	250 [1]	648	41	614	115	100·7	2001
	1/20 „	276 [1]	606	54	552	67·2	54·2	2339
	1/40 „	299 [2]	572	76	493	38·0	27·6	2644
HCl	1/25 „	401 [3]	573	103	467	75·8	52·3	3298
	1/50 „	407 [3]	503	118	392	41·5	23·8	3610
	1/100 „	412 [3]	504	118	386	20·8	12·3	3619
HBr	1/50 „	400 [3]	637	42	595	40·6	35·5	3532
HJ	1/50 „	408 [3]	665	53	612	42·3	37·2	3680
$HCOOH$	1/2 „	—	546	123	422	21·7	—	75
$CH_3 \cdot COOH$	1/2 „	2·24 [4]	516	134	382	5·3	3·4	18
$CH_2Cl \cdot COOH$	1/2 „	6·34 [5]	602	55	547	54·3	13·5	189

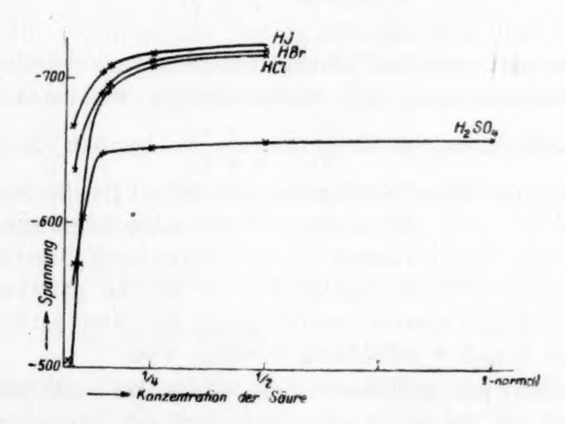


Fig. 5. Abhängigkeit des Potentials des Zinks von der Konzentration der Säure.

[1] P. **Walden**, Leitvermögen der Lösungen, Bd. II, S. 102, Leipzig 1924.
[2] **Hunt**, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 795 (1911).
[3] P. **Walden**, Leitvermögen der Lösungen, Bd. II, S. 110, 111, Leipzig 1924.
[4] P. **Walden**, ebendaselbst, S. 25; extrapoliert auf 25°.
[5] **Mameli**, Gazzetta Chimica Italiana **41**, I, 294 (1911).

Vergleichen wir die direkt abgelesene Stromstärke ($i_{\text{beob.}}$) mit der aus der Spannung und dem Widerstand nach Formel (11) berechneten Stromstärke ($i_{\text{ber.}}$), so finden wir im allgemeinen eine Übereinstimmung, welche innerhalb der möglichen Versuchsfehler liegt[1]. Aber in verdünnten Säuren (Tabelle 4) treten grössere Abweichungen auf, welche sich darin äussern, dass die beobachtete Stromstärke grösser ist als die berechnete.

Weiter sehen wir beim Vergleich der K-Werte für eine und dieselbe Säure, dass diese Werte, welche innerhalb einer Versuchsreihe scheinbar konstant bleiben, bei Änderung der Anfangskonzentration der Säure einen regelmässigen „Gang" aufweisen in dem Sinne, dass sie bei fortschreitender Verdünnung stetig zunehmen und bei grossen Verdünnungen einem Grenzwert zustreben. Auch hier lässt sich ein offenkundiger Parallelismus zwischen der äquivalenten Leitfähigkeit der verwendeten Säure und dem Wert der „Konstante der Lösungsgeschwindigkeit" eines Metalls feststellen. Dieser Parallelismus ist aber nichts anderes, als eine einfache Folge des Ohmschen Gesetzes. Denn aus den Gleichungen (11) und (12) erhalten wir

$$K = \frac{6{\cdot}96\,E}{F} \cdot \frac{1}{C_0(r + \varrho)}. \tag{13}$$

Tauchen wir also unser Zn-Pt-Element in zwei verschiedene Säuren derselben Konzentration und vernachlässigen wir die Änderung der Spannungsdifferenzen, so ist $\frac{K_1}{K_2} = \frac{r + \varrho_2}{r + \varrho_1}$. Ist nun die äquivalente Leitfähigkeit der ersten Säure grösser, so ist bei gleicher Konzentration $\varrho_1 < \varrho_2$ und $K_1 > K_2$. Mit anderen Worten: Die Lösungsgeschwindigkeit eines Metallpaares in verschiedenen Säuren wird — unter sonst gleichen Umständen — um so grösser sein, je grösser die äquivalente Leitfähigkeit der Säure ist, was durch die Tabellen 3 und 4 vollständig bestätigt wird.

Betrachten wir anderseits eine Säure bei verschiedenen Verdünnungen und berücksichtigen wir, dass $\varrho = \frac{G}{\lambda \cdot C_0}$ (wo G = die Widerstandskapazität der Anordnung), so folgt aus der Gleichung (13):

[1] Wir haben darauf verzichtet, die direkt gemessenen inneren Widerstände der Zelle, welche im übrigen mit den aus der Leitfähigkeit der Säure berechneten übereinstimmen, in den Tabellen 3 und 4 anzuführen.

$$K = \frac{6{\cdot}96 \cdot E}{F} \cdot \frac{1}{C_0\left(1 + \frac{G}{\lambda C_0}\right)} = \frac{\lambda}{\frac{G}{\varrho} + G}.$$

Bei fortschreitender Verdünnung der Säure steigt sowohl λ wie ϱ, und demgemäss muss die Lösungsgeschwindigkeit des Metallpaares mit fortschreitender Verdünnung der Säure steigen. Wir haben also in der Reaktionsgleichung von Boguski [Gleichung (6), S. 376] nur einen Grenzfall, welcher nur in starken Säuren bei grossen Verdünnungen eintreten wird.

Verändert man den inneren Widerstand der Zelle, indem man den Abstand der Elektroden oder ihre Oberfläche ändert, während der äussere Widerstand und die Spannung der Zelle unverändert bleiben, so erhält man für das Verhältnis der Stromstärken aus Gleichung (11) die Beziehung:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{r + \varrho_1}{r + \varrho_2} \tag{14}$$

(wenn ϱ_1 und ϱ_2 die entsprechenden inneren Widerstände bezeichnen). Ist nun $\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = n$, so folgt

$$\frac{i_1 - i_2}{i_1} = \frac{\varrho_1(n-1)}{r + n\varrho_1}. \tag{15}$$

Die Formel (15) wurde geprüft, indem man die Zink- und Platinelektrode in $^1/_8$ norm. Schwefelsäure einmal in einer Entfernung von 0·5 cm, das andere Mal in einer Entfernung von etwa 1·0 cm untersuchte. Das Verhältnis $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$ betrug 1·55, der äussere Widerstand: $r = 1{\cdot}13\,\Omega$. Es wurde gemessen: $i_1 = 136$ Milliamp., $i_2 = 95$ Milliamp. und $\varrho_1 = 3{\cdot}49\,\Omega$. Die Berechnung ergibt dann:

$$\frac{i_1 - i_2}{i_1} = 0{\cdot}301, \qquad \frac{\varrho_1(n-1)}{r + n\varrho_1} = 0{\cdot}293.$$

Die Übereinstimmung ist genügend.

6. Einfluss der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit.

Eine Veränderung des Potentials des Zinks mit der Temperatur war in dem Temperaturintervall von 5° bis 45° nicht bemerkbar. Dagegen konnte festgestellt werden, dass die Stromstärke des „Lokalelements" mit der Temperatur steigt. Die Steigerung der Stromstärke beträgt in $^1/_8$ norm. Schwefelsäure annähernd 0·8% pro Grad. In der Tabelle 6 sind die Stromstärken angegeben, welche 10 Minuten nach Stromschluss beobachtet wurden.

Tabelle 6. Auflösung des Zinks im Zn-Pt-Element bei verschiedenen Temperaturen in $^1/_8$ norm. H_2SO_4. Volum der Säure = 250 cm³. Umdrehungszahl des Rührers = 125 in der Minute. Äusserer Widerstand = 2·13 Ω.

Temperatur in Grad	Stromstärke		$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
	$i_{\text{beob.}}$ in Milliamp.	$i_{\text{ber.}}$ nach Gleichung (16a) in Milliamp.	
5	94·6	94·7	—
15	102·2	102·1	1·080
25	110·5	110·0	1·081
35	116·8	118·6	1·057
45	128·0	127·8	1·096
			1·078

Aus der Formel (11) erhalten wir für den Einfluss der Temperatur auf die Stromstärke die Beziehung

$$\frac{di}{d\tau} = -\frac{E}{(r+\varrho)^2} \cdot \frac{d\varrho}{d\tau} = -\frac{i}{r+\varrho} \cdot \frac{d\varrho}{d\tau},$$

$$\frac{d \ln i}{d\tau} = -\frac{1}{r+\varrho} \cdot \frac{d\varrho}{d\tau}.$$

Führen wir nach Kohlrausch den Temperaturkoeffizienten der spezifischen Leitfähigkeit: $c = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{d\varkappa}{d\tau}$ ein, so ist $\frac{d\varrho}{d\tau} = -c\varrho$,

$$\frac{d \log i}{d\tau} = \frac{1}{2{\cdot}303} \frac{c\varrho}{r+\varrho}. \tag{16}$$

Nimmt man in dem untersuchten Intervall ϱ als wenig veränderlich mit der Temperatur an, so folgt aus Gleichung (16), dass der Logarithmus der Stromstärke (und folglich auch der Lösungsgeschwindigkeit) im Lokalelement proportional der Temperatur wachsen muss.

In der Tat lassen sich die erhaltenen Resultate durch die Gleichung

$$\log i = 1{\cdot}960 + 0{\cdot}00326\,\tau \tag{16a}$$

gut wiedergeben, wie ein Vergleich der 2. und der 3. Spalte der Tabelle 6 zeigt.

In dem in der Tabelle 6 mitgeteilten Versuch betrug der äussere Widerstand (r) 2·13 Ω, der innere Widerstand (ϱ) bei der mittleren Temperatur von 25° betrug 3·80 Ω. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit (c) kann nach Messungen von Kohlrausch[1]) gleich

[1]) P. Walden, Leitvermögen der Lösungen, Bd. II, S. 11. Leipzig 1924.

0·012 gesetzt werden. Dann berechnen wir aus der Gleichung (16a) $\frac{d \log i}{d\tau} = \mathbf{0{\cdot}00326}$, während die Gleichung (16) ergibt:

$$\frac{1}{2{\cdot}303} \cdot \frac{c\varrho}{r+\varrho} = \frac{0{\cdot}012 \cdot 3{\cdot}80}{2{\cdot}303 \cdot 5{\cdot}93} = \mathbf{0{\cdot}0033}.$$

Der berechnete Wert stimmt mit dem gefundenen (Tabelle 6) ausgezeichnet überein.

Da die „Konstante der Lösungsgeschwindigkeit" (K) unter sonst gleichen Umständen der Stromstärke (i) proportional ist [nach Gleichung (12)], so können wir die Gleichung (16) durch Integration in die Form bringen:

$$\log K = a + b\tau, \tag{17}$$

wenn $b = \frac{c\varrho}{2{\cdot}303(r+\varrho)}$ gesetzt wird. Der Form nach stimmt demnach die Gleichung (17) mit der gleichlautenden Gleichung von van 't Hoff[1]) für den Temperaturquotient der homogenen Reaktionsgeschwindigkeit überein. Aber der Wert von b ist annähernd 10mal kleiner als bei van 't Hoff: für homogene Reaktionen beträgt $b = 0{\cdot}0301$, während in unseren Versuchen $b = 0{\cdot}00327$ ist. Der Temperaturquotient $\frac{K_{t+10}}{K}$ ist in unserem Versuch gleich 1·078 (bei van 't Hoff = 2).

Folgende Tabelle gibt über den Einfluss der Rührgeschwindigkeit Aufschluss.

Tabelle 7. Stromstärke des *Zn*-*Pt*-Elements in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 bei verschiedener Rührgeschwindigkeit. Volum der Säure = 250 cm³.

Äusserer Widerstand = 6·13 Ω		Äusserer Widerstand = 2·13 Ω		Äusserer Widerstand = 0·23 Ω	
Umdrehungszahl in der Min.	Stromstärke in Milliamp.	Umdrehungszahl in der Min.	Stromstärke in Milliamp.	Umdrehungszahl in der Min.	Stromstärke in Milliamp.
0	93·5	0	200	0	485
89	93·3	208	200	208	516
208	94·0	545	202	540	527
365	94·1	667	201	667	520
545	94·0	923	200	923	516
667	93·8				
923	93·5				

Aus der Tabelle 7 folgt, dass bei kleineren Stromstärken die Umrührung des Elektrolyts keinen nennenswerten Einfluss auf die Stromstärke des Lokalelements ausübt. Nur bei einer Stromstärke von

[1]) Vorlesung. über theoretische Chemie 1, 224 (1898). Braunschweig.

500 Milliamp. macht sich eine Vergrösserung der Stromstärke als Folge der wachsenden Rührgeschwindigkeit geltend, aber auch in diesem Fall haben wir nur mit geringen Wirkungen zu tun. Man kann daraus schliessen, dass für die Geschwindigkeit der Auflösung eines Metalls im Lokalelement die Diffusion frischer Säure zur Metallfläche nur eine untergeordnete Rolle spielt.

7. Einfluss des Kathodenmaterials.

Dass die Überspannung des Wasserstoffs an der Kathode sowohl von der Natur des Kathodenmaterials wie auch von der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche abhängt, ist seit den Untersuchungen von Nernst und Caspari wohl bekannt. Es war daher zu erwarten, dass die Stromstärke in Lokalelementen mit verschiedenen Kathoden um so kleiner ausfallen wird, je grösser die Überspannung des Wasserstoffs an der betreffenden Kathode sein wird. Diese selbstverständliche Schlussfolgerung wird durch Versuche mit verschiedenen Kathoden bestätigt, deren Resultate in der Tabelle 8 zusammengestellt sind.

Tabelle 8. Auflösung des Zinks in Berührung mit anderen Metallen in $^1/_2$ norm. H_2SO_4. Volum der Säure = 250 cm³. Umdrehungszahl des Rührers = 125 in der Minute. Oberfläche der Elektroden = 4 cm². Entfernung der Elektroden = 0·5 cm.

Kathode	r in Ω	ε in Millivolt	η in Millivolt	E in Millivolt	i_{10} in Milliamp.	$\frac{E}{i} = r + \varrho$ in Ω	K
Pt	0·23	663	30	633	490	1·29	1710
Ag	0·23	672	258	414	325	1·27	1130
Cu	0·23	690	283	407	260	1·57	905
Co	0·23	714	320	394	250	1·58	869
Au	0·23	713	380	333	180	1·85	627
Ni	0·23	731	489	242	150	1·61	522
Fe	1·13	707	380	327	114	2·87	396
Sn	1·13	766	699	67	24·5	2·73	85
Cd	1·13	677	647	30	23·5	1·28	81
Pb	1·13	699	697	2	1·0	2·00	3

Je höher die Überspannung, um so kleiner wird die Stromstärke und die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in der Zelle. Gleichzeitig beobachtet man, dass mit fallender Stromstärke der absolute Wert des Zinkpotentials steigt, wie wir das im Abschnitt 4 schon hervorgehoben haben. Das Ansteigen des Zinkpotentials kom-

pensiert also zum Teil die Erhöhung der Überspannung. Infolgedessen wird die Spannung der Zelle langsamer fallen, als die Überspannung steigt.

Man könnte erwarten, dass das Verhältnis $\frac{E}{i}$ in derselben Säure von ein und derselben Konzentration immer dasselbe bleiben wird, unabhängig vom Material der Kathode (falls der Widerstand der Zelle unverändert bleibt). Aber in Wirklichkeit sehen wir, dass das Verhältnis $\frac{E}{i}$ in demselben Masse zunimmt, wie die Stromstärke abnimmt. Da das Verhältnis $\frac{E}{i} = r + \varrho$, der äussere Widerstand (r) aber unverändert bleibt, so ergibt sich aus der Zunahme des Verhältnisses $\frac{E}{i}$, dass der innere Widerstand der Zelle (ϱ) zunimmt und zwar infolge der Erhöhung des Übergangswiderstands an der Grenze zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt. Je grösser die Überspannung an der Kathode, um so grösser ist auch der Übergangswiderstand der Zelle.

Wir haben gesehen, dass das Potential des Zinks durch den Prozess der Auflösung veredelt wird, und zwar um so mehr, je grösser die Auflösungsgeschwindigkeit wird.

In unmittelbarer Weise tritt dieser Potentialabfall des Zinks im folgenden Versuch zum Vorschein. Eine frisch geätzte Zinkstange zeigte in ½ norm. H_2SO_4 das Potential von — 0·715 Volt. Fügte man zum Elektrolyt 4 Tropfen einer konz. Lösung von $CuSO_4$ hinzu, so sank das Potential sofort auf — 0·660 Volt und fiel dann während 40 Minuten auf — 0·611 Volt, wobei freilich eine stürmische Wasserstoffentwicklung stattfand. Letzteres Potential war während längerer Zeit nicht mehr veränderlich. Wir sehen in diesem Versuch, wie das Potential des Zinks in Berührung mit Kupfer durch den Auflösungsvorgang veredelt wird. Aber auch durch eine Fällung von Cadmium (aus einer Lösung von $CdSO_4$) konnten wir einen Abfall des Zinkpotentials bis auf — 0·602 Volt beobachten, trotzdem das Cadmium die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks nur wenig erhöht (vgl. Tabelle 8). Wir schliessen daraus, dass ausser der Stromstärke auch die besondere Natur des Kathodenmaterials das Zinkpotential beeinflussen kann.

Die untersuchten Kathodenmetalle wurden in den obigen Versuchen in schwammiger Form angewandt. Folgende Versuche geben über den Einfluss der Beschaffenheit der Oberfläche der Kathode Aufschluss.

Die Konstante K wurde aus der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung ermittelt.

Tabelle 9. Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in Verbindung mit anderen Metallen. Elektrolyt: $^1/_2$ norm. H_2SO_4. Temperatur = 25°.

Kathodenmetall	Poliert	Rauh
Ni	$K = 278$	$K = 419$
Ag	$K = 289$	$K = 676$

8. Verhalten des Cadmiums als Anode im galvanischen Element.

Die Potentiale des Cadmiums in Säuren sind besser reproduzierbar als diejenigen des Zinks. Wir fanden

in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 $\varepsilon = -442$ Volt,
„ $^1/_4$ „ H_2SO_4 $\varepsilon = -440$ „
„ $^1/_{10}$ „ H_2SO_4 $\varepsilon = -430$ „
„ $^1/_{10}$ „ HCl $\varepsilon = -450$ „
„ $^1/_{10}$ „ HBr $\varepsilon = -450$ „

Verbindet man das Cadmium mit einem edleren Metall (*Pt*, *Cu*, *Co*) zu einem galvanischen Element und schliesst den Strom, so bemerkt man — ebenso wie beim Zink — einen Potentialabfall: das Cadmium wird edler. Gleichzeitig bemerkt man auch, dass die Überspannung an der Kathode ständig ansteigt. Als Folge ergibt sich ein allmählicher Abfall der elektromotorischen Kraft der Kette (vgl. Tabelle 10). Die zeitliche Abnahme der Stromstärke lässt sich durch die logarithmische Formel (4), S. 376 ausdrücken, welche in diesem Fall die Form annimmt: $\log i = 1{\cdot}395 - 0{\cdot}0040\,t$. Nach dieser Formel sind die in der 6. Spalte der Tabelle 10 angeführten i-Werte berechnet worden. Sie stimmen mit den beobachten sehr gut überein.

Tabelle 10. Auflösung des Cadmiums in der *Cd*-*Pt*-Zelle in $^1/_2$ norm. H_2SO_4. Temperatur = 25°. Volum der Säure = 250 cm³. Umdrehungszahl des Rührers = 125 in der Minute.

Zeit in Minuten	ε in Millivolt	η in Millivolt	E in Millivolt	$i_{beob.}$ in Milliamp.	$i_{ber.}$ in Milliamp.
0	466	—	—	—	248
10	411	66	345	225	226
20	411	78	333	205	206
30	411	94	317	188	188
40	409	114	295	175	172
nach Stromunterbrechung	442	—	—	—	—

Ähnliche Resultate wurden mit anderen Säuren und mit anderen Kathoden erhalten. In der Tabelle 11 sind die Zahlen angegeben, welche 10 Minuten nach Stromschluss in den Cadmiumzellen gemessen waren. Die Abmessungen und der Abstand der Elektroden waren dieselben wie beim Zink (vgl. S. 373 und 374).

Tabelle 11. Auflösung des Cadmiums in verschiedenen Säuren in Berührung mit verschiedenen Metallen. Volum der Lösung = 250 cm³. Temperatur = 25°. Umdrehungszahl des Rührers = 125 in der Minute.

Kathode	Säure	Konzentration der Säure	ε in Millivolt	η in Millivolt	E in Millivolt	i_{10} in Milliamp.	K
Pt	H_2SO_4	$^1/_2$ norm.	411	66	345	225	783
Pt	H_2SO_4	$^1/_4$ "	401	43	358	104	724
Pt	H_2SO_4	$^1/_{10}$ "	397	43	354	57·5	1000
Pt	HCl	$^1/_{10}$ "	422	64	358	76·0	1320
Pt	HBr	$^1/_{10}$ "	428	55	373	78·0	1360
Cu	H_2SO_4	$^1/_2$ "	419	229	190	59·0	205
Co	H_2SO_4	$^1/_2$ "	436	413	23	7·6	26

Gegenüber den beim Zink eingehend besprochenen Erscheinungen liefert uns die Tabelle 11 nichts wesentlich neues. Wir beobachten auch am Cadmium eine Erniedrigung des (absoluten) Werts des Anodenpotentials bei steigender Verdünnung der Säure und ein Anwachsen der Konstante der Lösungsgeschwindigkeit mit der Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit der Säure. Da das Potential des Cadmiums bedeutend edler ist als dasjenige des Zinks, so ist die Anzahl derjenigen Metalle, in Verbindung mit welchen das Cadmium in Lösung geht, bedeutend geringer als beim Zink. So sehen wir, dass die Überspannung des Wasserstoffs am Kobalt das Potential des Cadmiums nahezu kompensiert, so dass die Cadmium-Kobaltzelle nur eine sehr geringe Stromstärke liefern kann. Die Metalle, deren Überspannungen noch höher sind, erweisen sich in Kombinationen mit Cadmium als unwirksam. Versuche, in welchen Cadmium in Gegenwart von Salzen edlerer Metalle in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure auf seine Lösefähigkeit untersucht wurde, zeigten, dass nur den Metallen der Platingruppe die Fähigkeit zukommt, die Auflösung des Cadmiums katalytisch zu beschleunigen. Am stärksten tritt diese Fähigkeit beim Platin selbst hervor, und es konnte gezeigt werden, dass eine Schicht von 10^{-6} Mol

Platin auf 1 cm² Cadmium genügt, um eine messbare Lösungsgeschwindigkeit des letzteren zu bewirken. Ausser den Platinmetallen bewirkt nur noch Gold eine sehr schwache Lösung des Cadmiums. Dagegen rufen alle übrigen Metalle keine merkbare Wasserstoffentwicklung am Cadmium hervor, trotzdem sie sich aus den Lösungen ihrer Salze auf der Oberfläche des Cadmiums ausscheiden. Bemerkenswert ist, dass auch Kupfersalze keine sichtbare Auflösung des Cadmiums in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 hervorrufen, trotzdem die *Cd-Cu*-Zelle eine elektromotorische Kraft von 190 Millivolt liefert (Tabelle 11). Hier macht sich offenbar dieselbe Erscheinung geltend, welche wir beim Zusatz von Kupfersulfat zum Zink in Schwefelsäure beobachtet hatten (vgl. S. 387). Durch den Kupferniederschlag am Cadmium wird das Potential so stark erniedrigt, dass es die Überspannung des Wasserstoffs nicht mehr überwinden kann.

Die Unangreifbarkeit des Cadmiums gegen verdünnte Säuren ist also eine Folge seiner Unempfindlichkeit gegen Beimengungen anderer Metalle (ausser *Pt* und *Au*). Da jedoch die Platinmetalle, wie auch Gold im Handelscadmium völlig zu fehlen scheinen, so erscheint uns die Resistenz des Cadmiums begreiflich.

9. Verhalten des Eisens und des Zinns als Anoden in galvanischen Zellen.

In den folgenden Versuchen wurde eine Stange von reinem Eisen „Kahlbaum“ verwendet, welche nach vorhergehendem Erhitzen bis zur Rotglut zu einer Elektrode ausgehämmert wurde. Durch Abfeilen wurde eine Oberfläche von $2{\cdot}0 \times 0{\cdot}9$ cm erzielt. Diese Grösse der Oberfläche wurde in allen Versuchen mit Eisen eingehalten, während die übrigen Dimensionen der Zelle dieselben blieben wie in vorigen Versuchen. Das verwendete Eisen löste sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nur sehr langsam. Sein Potential war sehr gut reproduzierbar. Das Ruhepotential des Eisens betrug in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure — 0·235 Volt, in $^1/_2$ norm. Salzsäure — 0·250 Volt. Aber sofort nach dem Stromschluss trat ein sehr bedeutender Potentialabfall ein. Diese „Passivierung“ trat besonders stark in Salzsäure hervor. Aus diesem Grunde war die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens in Salzsäure kleiner als in Schwefelsäure, im Gegensatz zum Zink und zum Cadmium, welche sich in Salzsäure schneller lösten als in Schwefelsäure gleicher Konzentration (vgl. Tabelle 3 und 11). Die Resultate der an der Eisenzelle ausgeführten Messungen sind in der Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12. **Auflösung des Eisens in Säuren in Berührung mit verschiedenen Metallen.** Volum der Lösung = 250 cm³. Temperatur = 25°. Umdrehungszahl des Rührers = 125 in der Minute. Äusserer Widerstand = 1·13 Ω.

Kathode	Säure	Konzentration der Säure	ε in Millivolt	η in Millivolt	E in Millivolt	i_{10} in Milliamp.	K
Pt	H_2SO_4	$^1/_1$ norm.	184	23	161	65·0	251
Pt	H_2SO_4	$^1/_2$ „	186	23	163	50·0	387
Pt	H_2SO_4	$^1/_4$ „	184	13	171	36·0	557
Pt	H_2SO_4	$^1/_{10}$ „	186	17	169	20·6	797
Pt	H_2SO_4	$^1/_{20}$ „	186	15	171	12·6	974
Pt	HCl	$^1/_2$ „	112	11	101	30·4	235
Pt	HCl	$^1/_4$ „	133	17	116	28·6	442
Pt	HCl	$^1/_{10}$ „	165	13	152	19·2	742
Pt	HBr	$^1/_{10}$ „	122	13	109	13·5	522
Cu	H_2SO_4	$^1/_2$ „	207	183	24	4·5	35
Ag	H_2SO_4	$^1/_2$	202	142	60	12·2	94

Charakteristisch für das Eisen-Platinelement ist die geringe Veränderlichkeit der Stromstärke mit der Zeit. Dagegen fiel die Stromstärke im *Fe-Cu*-Element und im *Fe-Ag*-Element mit der Zeit rasch ab, wohl infolge des schnellen Anstiegs der Überspannung an der Kathode.

In Übereinstimmung mit den obigen Versuchen fanden wir, dass die Auflösung des Eisens in Säuren durch Zusatz von Platinsalz bedeutend beschleunigt wird. Ebenso wirksam erwiesen sich Salze des Iridiums, Osmiums und Palladiums. Dagegen konnten wir nach Zusatz von Kupfer- und Silbersalzen keine merkbare Auflösung des Eisens in Säuren feststellen, trotzdem die beiden letzten Metalle aus ihren Salzlösungen durch das Eisen leicht ausgefällt werden. Wir haben also bei diesen beiden Metallen ähnliche Ausnahmen von der Theorie der Lokalelemente vor uns, wie sie schon heim Cadmium festgestellt wurden. Den Grund dieser Erscheinung müssen wir auch in diesem Fall in einer starken Erniedrigung des Eisenpotentials in Berührung mit einem Fremdmetall suchen. Ebenso unwirksam erwiesen sich Salze des Goldes, Wismuts und Antimons.

Macht man dagegen das Eisen von vornherein durch konzentrierte Salpetersäure passiv und taucht es unmittelbar darauf in $^1/_1$ norm. Salzsäure, welcher Spuren von Platinchlorid zugesetzt wurden, so wird durch das niedergeschlagene Platin die Passivität des Eisens sofort aufgehoben, und eine stürmische Wasserstoffentwicklung setzt sofort ein.

Reines Zinn löst sich sogar in konzentrierten Säuren sehr langsam auf. Verbindet man es aber mit Platin zu einer galvanischen Kombination, so löst es sich mit beträchtlicher Geschwindigkeit auf, wie aus der Tabelle 13 hervorgeht.

Tabelle 13. Auflösung des Zinns im *Sn-Pt*-Element in $^1/_2$ norm. H_2SO_4. Temperatur $= 25°$. Volum der Lösung $= 250$ cm³. Umdrehungszahl des Rührers $= 125$ in der Minute. Elektrodenabstand $= 0{\cdot}55$ cm.

Zeit in Minuten	ε in Millivolt	η in Millivolt	E in Millivolt	r_1 in Ω	$i_{beob.}$ in Milliamp.	$i_{ber.}$ in Milliamp.
0	188	—	—	—	—	63·7
10	176	19	157	1·13	58·5	58·3
20	171	23	148	1·13	53·5	53·3
30	172	25	147	1·13	49·1	48·8
40	173	30	143	1·13	44·8	44·6
50	174	40	134	1·13	38·5	40·8
60	176	51	125	1·13	32·8	37·4
nach Stromunterbrechung	203	—	—	—	—	—

Die an der *Sn-Pt*-Zelle gemessenen Stromstärken lassen sich ganz gut durch die logarithmische Gleichung $\log i = 1{\cdot}804 - 0{\cdot}00386\, t$ wiedergeben (vgl. Tabelle 13). Jedoch treten nach einiger Zeit Abweichungen infolge des starken Anstiegs der Überspannung ein.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit ist

1. der gegenwärtige Stand der Theorie der „Lokalelemente" geschildert;

2. eine Anordnung zur gleichzeitigen Messung der Potentiale der Elektroden, der Stromstärke und des inneren Widerstands am „Modell eines Lokalelements" beschrieben.

Die mit Hilfe der beschriebenen Anordnung gewonnenen Resultate führen zu folgenden allgemeinen Schlussfolgerungen:

3. Der Logarithmus der Stromstärke nimmt bei konstantem Potential der Anode proportional der Zeit ab.

4. Diese Beziehung lässt sich als Folgerung des Gesetzes von Boguski ableiten.

5. Das Potential eines Metalls in Säure wird infolge seiner anodischen Auflösung positiver (edler); bei Steigerung des äusseren Widerstands der Zelle wird das Potential der Anode negativer, bei Steigerung des inneren Widerstands der Zelle positiver.

6. Allgemein wird das Potential der Anode bei der Steigerung der der Stromstärke positiver und strebt einem **Grenzwert** zu, welcher in verschiedenen Elektrolyten verschiedene Werte aufweist.

7. Die Konstante der Lösungsgeschwindigkeit einer Anode in verschiedenen Säuren (oder in einer Säure bei veränderlicher Konzentration) ist unter sonst gleichen Umständen um so grösser, je grösser die **äquivalente** Leitfähigkeit der Säure ist.

8. Der Logarithmus der Stromstärke wächst im Lokalelement proportional der Temperatur. Ist das Element kurz geschlossen, so ist $\frac{d \log i}{d \tau} = c$ (c = Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit).

9. Die Rührgeschwindigkeit spielt bei der anodischen Auflösung des Zinks eine untergeordnete Rolle.

10. Die anodische Lösungsgeschwindigkeit eines Metalls ist um so grösser, je kleiner die „Überspannung" an der Kathode ist.

11. Das anodische Verhalten des Cadmiums, Eisens und Zinns ist im allgemeinen dem Verhalten des Zinks ähnlich.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Über die röntgenspektroskopische Analyse des Hafniums.

Von

K. Kimura.

(Eingegangen am 15. 6. 27.)

Infolge der Schwierigkeit, welche die Trennung des Hafniums vom Zirkonium darbietet, bedient man sich bei der Hafniumbestimmung meistens indirekter Methoden[1]), von denen der Röntgenemissionsanalyse eine besondere Bedeutung zukommt. Diese Methode[2]) wurde von Coster ausgearbeitet[3]). Die vorliegende Untersuchung bezweckte neben einem weiteren Ausbau der Röntgenemissionsmethode die Ermittlung des Hafniumgehaltes einiger vom Verfasser entdeckter zirkonhaltiger Mineralien. Die Untersuchung knüpfte an die etwas modifizierte Methode an, wie sie Hevesy und Jantzen, unter wesentlicher Anteilnahme von Nishina, ausgearbeitet und vielfach angewandt haben[4]). Es wird hier statt des Minerals das daraus extrahierte $ZrO_2 + HfO_2$ untersucht, dem Cp_2O_3 beigemischt wird, worauf man die Intensität der $HfL - \beta_1$- und der $CpL - \beta_2$-Linien vergleicht, deren Wellenlängen sich nur um $4X$-Einheiten unterscheiden und sich daher zu einem Vergleich gut eignen.

Die Untersuchung wurde mit einem Siegbahnschen Vakuumspektrographen ausgeführt. Der Abstand zwischen Platte und Drehachse des Kalkspatkristalls war 125·9 mm, die Spaltbreite 0·1 mm. Die Antikathode, auf die die Präparate festgepresst wurden, bestand aus einer Kupferplatte, die bei jeder Aufnahme erneuert wurde, um die von der früheren Probe herrührende Verunreinigung zu vermeiden. Die Aufnahmen haben wir stets bei einer Spannung von 20 Kilovolt und einer Stromstärke von etwa 10 Milliamp. ausgeführt. Die Ex-

[1]) Vgl. G. v. Hevesy, Das Element Hafnium, S. 34. Berlin 1927.

[2]) D. Coster und G. v. Hevesy, Die Naturwiss. **11**, Heft 8 (1923).

[3]) D. Coster, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 344 (1923). Eine nähere Untersuchung der Methode enthält die Abhandlung von Coster und Nishina, Chem. News **130**, 149 (1925).

[4]) G. v. Hevesy und Thal Jantzen, Natrw. **12**, 730 (1924); D. Coster und Y. Nishina, loc. cit.; G. v. Hevesy, loc. cit.

ponierzeit variierte je nach dem Hafniumgehalt der Probe zwischen 7 Minuten und 1 Stunde. Der Kristall wurde während der Exposition um einen Winkel von etwa 0·2° nach beiden Seiten hin gleichmässig gedreht.

Analyse des Oxydgemisches des Hafniums und des Zirkoniums.

Wir stellten 1 norm. HCl-Lösungen von $ZrOCl_2$ und $HfOCl_2$ dar, die Zirkonium und Hafnium in verschiedenen Verhältnissen enthielten, nämlich:

$$\frac{HfO_2}{ZrO_2 + HfO_2} = \frac{0{\cdot}5}{100}, \quad \frac{1{\cdot}0}{100}, \quad \frac{4{\cdot}0}{100}, \quad \frac{10{\cdot}0}{100} \quad \text{und} \quad \frac{99{\cdot}9}{100}.$$

Zu einem bestimmten Volumen jeder dieser Lösungen wurde eine 1 norm. HCl-Lösung von $CpCl_3$ in solchen Mengen zugefügt, dass das $\frac{Cp_2O_3}{HfO_2}$-Verhältnis der Lösungen gleich 2·3, 2·4, 2·5, 2·6, bzw. 2·8 wurde. Beim Zusatz von Ammoniak fiel aus der Lösung das Hydroxydgemisch des Hafniums, Zirkoniums und Cassiopeiums aus, das durch Glühen in das Oxyd übergeführt und als Analysenprobe verwendet wurde. Verglichen haben wir die Intensität der $Hf - L\beta_1$- und $Cp - L\beta_2$-Linie unter einer Lupe. Das Verhältnis $\frac{Cp_2O_3}{HfO_2} = 2{\cdot}5$ liess sich vom Verhältnis $\frac{Cp_2O_3}{HfO_2} = 2{\cdot}6$ nicht mehr unterscheiden, wogegen beim Gemisch $\frac{Cp_2O_3}{HfO_2} = 2{\cdot}4$ die Hf-Linie, beim Gemisch $\frac{Cp_2O_3}{HfO_2} = 2{\cdot}7$ die Cp-Linie sich deutlich stärker zeigte. Aus den beobachteten Intensitätsunterschieden gelangt man durch Extrapolation zum Werte $2{\cdot}5_5$ für das Mischungsverhältnis, bei welchem sich die zwei Linien gleich stark zeigen. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den früheren erhaltenen Werten[1]).

Eine andere Methode der Röntgenspektralanalyse, die auf Absorptionsmessungen beruht, wurde von Glocker und Frohmayer[2]) ausgearbeitet.

Diese Verfasser bestimmten unter anderem den Hafniumgehalt einer Alvitprobe. Auf Veranlassung des Herrn Professor G. v. Hevesy, dem Herr Professor G. Glocker die von ihm und Frohmayer untersuchte Alvitprobe freundlichst überlassen hatte, habe ich den Hafnium-

[1]) D. Coster und Y. Nishina, loc. cit.; G. v. Hevesy, loc. cit.

[2]) Ann. d. Physik **76**, 369 (1925).

gehalt dieser Probe nach der Emissionsmethode untersucht. Aus dem Mineral wurden Hafnium und Zirkonium als Phosphatgemisch extrahiert, in das Hydroxydgemisch übergeführt und das letztere in 1 norm. HCl-Lösung aufgelöst. Daraus wurden, wie oben beschrieben, Oxydgemische des Hafniums, Zirkoniums und Cassiopeiums hergestellt. Es ergab sich für den Hafniumoxydgehalt des Alvits der Wert von 3·6 % ± 0·3, und entsprechend für den Hafniumgehalt etwa 3·0 %. Glocker und Frohmayer fanden nach ihrer Methode 3·1 bzw. 3·5 % Hafnium im Mineral.

Analyse des Phosphatgemisches des Hafniums und des Zirkoniums.

Da die Phosphate des Hafniums und des Zirkoniums als glühbeständige Verbindungen sowohl in der analytischen als auch in der präparativen Chemie eine wichtige Rolle spielen, haben wir auch eine röntgenanalytische Untersuchung des Phosphatgemisches ausgeführt. Wir mischten dem Phosphatgemisch[1]) des Hafniums und des Zirkoniums eine bekannte Menge Cp_2O_3 zu und verglichen die Intensität der $Hf - L_{\beta_1}$- und der $Cp - L_{\beta_2}$-Linie. Dieses $\frac{Cp_2O_3}{HfO_2}$-Verhältnis, das gleicher Intensität der beiden Linien entspricht, zeigte sich jedoch hier etwas veränderlich. Variierte die Menge des zugemischten Cp_2O_3 zwischen 32·4 % und 5·6 %, so bewegte sich das gleicher Linienintensität entsprechende $\frac{Cp_2O_3}{HfO_2}$-Verhältnis zwischen $2{\cdot}7_5$ und $2{\cdot}8_5$. Deshalb liefert die Untersuchung des Phosphatgemisches kein so zuverlässiges Resultat wie die des Oxydgemisches. Folgende Tabelle enthält das Ergebnis der Untersuchung sowohl der Oxyd- wie der Phosphatgemische.

Mineral	HfO_2-Gehalt des Minerals	
	Oxydgemisch analysiert in Prozent	Phosphatgemisch analysiert in Prozent
Alvit	3·6	3·7
Hagatalit[2])	2·3	2·4
Oyamalit[2])	2·2	2·2

[1]) Vgl. G. v. Hevesy und K. Kimura: Zeitschr. f. angew. Chemie **38**, 774 (1925).

[2]) K. Kimura, Japanese Journal of Chemistry II, 81 (1925). Da der $HfO_2 + ZrO_2$-Gehalt des Hagatalits 42·0 % und des Oyamalits 40·9 % beträgt, ist das Verhältnis $\frac{HfO_2}{ZrO_2}$ in den beiden Mineralien gleich 0·06.

Analyse des Oxydgemisches des Hafniums und Zirkoniums in der Gegenwart anderer Metalloxyde.

Um die etwas umständliche chemische Trennung des Hafnium-Zirkoniumgemisches von eventuell vorhandenen anderen Metallen, die beim Ammoniakzusatz gefällt werden, zu vermeiden, wurde folgendermassen verfahren. Zu der Probe, die aus ZrO_2, HfO_2 und Oxyden anderer Metalle bestand, mengte man so lange eine bekannte Cp_2O_3 zu, bis die $Hf-L_{\beta_1}$- und $Cp-L_{\beta_2}$-Linie dieselbe Intensität zeigte. Es war dann

$$x = \frac{a}{k}, \tag{1}$$

wo: x = der zu bestimmende Hafniumgehalt der Probe, a = die Menge des Cp_2O_3, die zu der Probe zugefügt wird, um dieselbe Intensität der beiden Linien zu erhalten, k = das noch unbekannte Gleichgewichtsverhältnis $\frac{Cp_2O_3}{HfO_2}$. Dann wurde der Probe eine bekannte Menge reines HfO_2 und solange Cp_2O_3 zugefügt, bis die Hf- und Cp-Linie gleich stark erschien.

Unter der Annahme, dass das Gleichgewichtsverhältnis k in beiden Fällen dasselbe ist, ergibt sich:

$$x + b = \frac{c}{k}, \tag{2}$$

wo b = die der Probe zugefügte Menge des HfO_2, c = die zugefügte Cp_2O_3-Menge.

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$x = \frac{ab}{c-a}, \qquad k = \frac{c-a}{b}.$$

Z. B. wurde das aus dem Alvit erhaltene Oxydgemisch untersucht, das aus den Oxyden des Zirkoniums, des Hafniums, des Aluminiums, des Berylliums, des Eisens, des Thoriums und der seltenen Erdmetalle besteht.

Die folgenden Resultate wurden erhalten:

$$a = 10{\cdot}7\,\%,$$

$$c = 19{\cdot}8\,\%, \text{ wenn } b = 3\,\%$$

und

$$c = 29{\cdot}1\,\%, \text{ wenn } b = 6\,\%,$$

d. h.

$$x = \frac{10{\cdot}7}{k} \tag{3}$$

$$x + 3 = \frac{19{\cdot}8}{k} \qquad (4)$$

$$x + 6 = \frac{29{\cdot}1}{k}, \qquad (5)$$

wo die Zahlen prozentuale Mengen des zugesetzten Oxyds bedeuten. Aus (3) und (4) oder (3) und (5) übereinstimmend erhält man $x = 3{\cdot}5$, also derselbe Wert, den die direkte Methode geliefert hat. Das Gleichgewichtsverhältnis, $k = 3{\cdot}0_6$, ist hier jedoch etwas verschieden vom k-Wert, den wir für das reine $HfO_2—ZrO_2$-Gemisch gefunden haben und der $2{\cdot}5_5$ betrug.

Die obigen Bestimmungen bezogen sich alle auf die aus den Mineralien extrahierten Oxyd- bzw. Phosphatgemische. Es fragt sich nun, wie weit eine unmittelbare Analyse der unaufgeschlossenen Mineralien, der ja eine grosse Bedeutung zukäme, auf Grund der Emissionsanalyse zulässig ist. Um dies in einem Falle zu entscheiden, haben wir das $\frac{Cp_2O_3}{Hf_2O_3}$-Verhältnis (k) für das unbehandelte Mineral Alvit, dann aber, wie oben geschildert, nach dem Zusatze von 3% HfO_2 zum Mineral, bestimmt. Wir fanden etwas verschiedene Werte für k, nämlich 3·7 und 3·3. Die Frage nach der Anwendbarkeit der Emissionsanalyse für die Untersuchungen unaufgeschlossener Mineralien bedarf demnach noch einer näheren Untersuchung.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Professor Niels Bohr und Herrn Professor Georg v. Hevesy meinen ergebensten Dank für ihr Interesse an dieser Arbeit aussprechen. Auch Herrn Y. Nishina bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu vielem Danke verpflichtet.

Kopenhagen, Universitetes Institut for teoretisk Fysik.
April 1927.

Über Verteilungskoeffizienten und ihre Beeinflussung durch Salzzusätze.

Von

W. Herz und Erna Stanner.

(Eingegangen am 20. 6. 27.)

Während die Verteilungskoeffizienten homologer Säuren zwischen Wasser und aromatischen Kohlenwasserstoffen noch in letzter Zeit Gegenstand genauer Untersuchungen[1]) waren, liegen ausführliche Angaben über die Verteilungskoeffizienten einer Reihe homologer Basen nicht vor. Zwar haben bereits vor bald 30 Jahren Hantzsch, Sebaldt und Vagt[2]) Verteilungskoeffizienten mehrerer Basen zwischen Wasser und Benzol bzw. Toluol mitgeteilt, aber es handelt sich bei ihnen nur um vereinzelte Bestimmungen, da sie weniger die Verteilung selbst als die Hydratbildung bei Aminen mit Hilfe des Verteilungssatzes studieren wollten. Weiterhin hat der eine von uns[3]) das Trimethylamin zwischen Wasser und Benzol verteilt; doch wurde das Verhalten anderer homologer Amine nicht geprüft. Im nachfolgenden soll zunächst diese Lücke ausgefüllt und über die Verteilung einer ganzen Reihe von Aminen berichtet werden; auch in Rücksicht auf die Lösungsmittel ist das Material ergänzt worden, indem ausser dem Benzol seine höheren Homologen bei den Aminverteilungen herangezogen wurden.

Bei den Verteilungen von Aminen ist zu berücksichtigen, dass sie als Basen im Wasser dissoziieren, und dass dadurch Abweichungen in der Konstanz der Verteilungskoeffizienten vorauszusehen sind. Man kann erwarten, dass diese Störung bei den Aminen mit schwächstem Basencharakter am geringsten sein wird, und wir wollen daher unsere Ergebnisse nach steigenden Dissoziationskonstanten der Basen geordnet angeben.

Sämtliche benutzten Materialien wurden von Kahlbaum als reinste Präparate bezogen und ihre Brauchbarkeit durch Bestimmung der physikalischen Konstanten nachgeprüft.

---

1) Brown und Bury, Journ. Chem. Soc. **123**, 2430 (1923).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 258 (1899); **38**, 705 (1901).

3) W. Herz und H. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4746 (1904); **38**, 1138 (1905).

Die Verteilungsversuche wurden derart angestellt, dass wässerige Lösungen der Amine von wechselndem Gehalt mit den Kohlenwasserstoffen in gut schliessenden Stöpselflaschen bei 25° C reichlich bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geschüttelt wurden. Nach erfolgter Klärung der beiden Schichten wurden von ihnen gleiche Mengen abpipettiert und mit Säure unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert.

In den nachfolgenden Tabellen stehen unter K die Molmengen Amin im Liter Kohlenwasserstoffphase und unter W die Molmengen Amin im Liter wässeriger Phase; $K:W$ bedeutet den entsprechenden Verteilungskoeffizienten. Die Dissoziationskonstanten der Basen k sind nach Bredig, Moore und Winmill (vgl. Physikalisch-Chemische Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel) zitiert.

Trimethylamin $k = 7{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$.

Zwischen Wasser und Benzol			Zwischen Wasser und Toluol		
K	W	$K:W$	K	W	$K:W$
0·0701	0·1485	0·472	0·0367	0·0767	0·478
0·1278	0·2722	0·470	0·0775	0·1775	0·437
0·2474	0·5299	0·467	0·1163	0·2652	0·438
0·3052	0·6392	0·477	0·1530	0·3570	0·429
0·3773	0·7876	0·479	0·2223	0·5222	0·426
			0·2693	0·6385	0·422

Zwischen Wasser und m-Xylol			Zwischen Wasser und Äthylbenzol		
K	W	$K:W$	K	W	$K:W$
0·0546	0·1352	0·404	0·0546	0·1478	0·370
0·0909	0·2503	0·363	0·0831	0·2164	0·384
0·1333	0·3667	0·364	0·1049	0·2885	0·364
0·1727	0·4879	0·354	0·1333	0·3672	0·363

Methylamin $k = 5{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$.

Zwischen Wasser und Benzol			Zwischen Wasser und Toluol		
K	W	$K:W$	K	W	$K:W$
0·0242	0·5515	0·044	0·0242	0·5382	0·045
0·0424	1.0545	0·040	0·0364	1·0091	0·036
0·0485	1·5636	0·031	0·0424	1·5061	0·028
0·0576	2·0758	0·028	0·0667	2·0169	0·033

Dimethylamin $k = 7{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$.

Zwischen Wasser und Benzol			Zwischen Wasser und Toluol		
K	W	$K:W$	K	W	$K:W$
0·0394	0·3212	0·123	0·0333	0·3182	0·105
0·0576	0·6243	0·092	0·0503	0·6243	0·081
0·0788	0·9061	0·087	0·0655	0·9273	0·071
0·1061	1·2001	0·088	0·0849	1·2273	0·069

Dipropylamin $k = 1{\cdot}002 \cdot 10^{-3}$.

Zwischen Wasser und Benzol			Zwischen Wasser und Toluol		
K	W	$K:W$	K	W	$K:W$
0·0755	0·0143	5·29	0·0653	0·0133	4·92
0·1237	0·0163	7·57	0·1286	0·0163	7·87
0·1898	0·0190	10·00	0·1829	0·0204	8·96
0·2571	0·0225	11·45	0·2347	0·0225	10·45

Diäthylamin $k = 1{\cdot}26 \cdot 10^{-3}$.

Zwischen Wasser und Benzol			Zwischen Wasser und Toluol			Zwischen Wasser und Äthylbenzol		
K	W	$K:W$	K	W	$K:W$	K	W	$K:W$
0·0653	0·0726	0·899	0·0734	0·0979	0·750	0·0787	0·1180	0·667
0·1326	0·1387	0·956	0·1469	0·1787	0·822	0·0853	0·1311	0·650
0·1877	0·1979	0·948	0·2203	0·2611	0·844	0·1574	0·2295	0·686
0·2501	0·2652	0·943	0·2733	0·3427	0·798			
			0·4365	0·5112	0·854			
			0·5357	0·6181	0·867			

Eine befriedigende Konstanz liefern die Verteilungskoeffizienten des Trimethylamins und Diäthylamins, während beim Methylamin, Dimethylamin und Dipropylamin Neigung zu Gängen deutlich hervortritt. Diese Erscheinung kann keinesfalls allein an der verschieden starken Basennatur der Amine liegen. Allerdings besitzt das Trimethylamin die geringste Dissoziationskonstante, aber das Diäthylamin, das gleichfalls eine ausreichende Konstanz der Verteilungskoeffizienten aufweist, hat einen grösseren k-Wert als das Methylamin und Dimethylamin, und das Dipropylamin mit einem sehr starken Gange der Verteilungskoeffizienten hat etwa die gleiche Dissoziationskonstante wie das Diäthylamin. Die Fähigkeit der Amine zur Ausbildung mehr oder minder konstanter Verteilungskoeffizienten muss demnach eine spezifische Eigenschaft sein; es liegt nahe, an eine wechselnde Tendenz der Amine zur Hydratbildung oder an Differenzen in den Ionenaktivitäten zu denken, doch lassen sich darüber zunächst bestimmte Aussagen nicht machen.

Trotz dieser Unsicherheit ergeben unsere Zahlen unzweideutig, dass die Verteilungskoeffizienten der Amine mit wachsendem Molgewicht steigen und zwar sowohl in der Reihe Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin als auch in der Folge Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin. Der Einfluss verschiedener Kohlenwasserstoffe bei den Verteilungen ist weniger stark; die Verteilungskoeffizienten bei Verwendung von Benzol und Toluol zeigen kaum Unterschiede, bei Verwendung von Äthylbenzol und Xylol sind sie kleiner.

Nachdem wir festgestellt hatten, dass das Trimethylamin sich in konstantem Verhältnis zwischen Benzol und Wasser verteilt, haben wir statt des letzteren wässerige Salzlösungen benutzt und den Einfluss der Salze auf die Verteilung studiert. Dabei ist ein Kohlenwasserstoff wie Benzol ein besonders geeignetes zweites Lösungsmittel, da es so gut wie gar kein Wasser und damit auch keine Salze aufnimmt. Als Salze kamen $LiCl$, $NaCl$, $NaBr$, NaJ, KCl, KBr, KJ, $SrCl_2$, $BaCl_2$, Na_2SO_4 und K_2SO_4 zur Verwendung; die anderen Haloide der Alkali- und Erdalkalimetalle sind nicht brauchbar, teils weil sie in reiner beständiger Form nicht haltbar sind wie die Bromide und Jodide der Erdalkalien, teils weil das Trimethylamin und die Salze unter Niederschlagsbildung reagieren, wie die Calcium- und Magnesiumhaloide.

Die Ausführung der Verteilungsversuche erfolgte derart, dass wechselnde Trimethylaminmengen in den verschiedenen Salzlösungen mit Benzol bei 25° geschüttelt wurden. Der Gehalt der wässerigen Schicht an Haloidsalz wurde durch Titration mit Silberlösung festgestellt und so lange variiert, dass er nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes einer etwa dreinormalen Haloidlösung entsprach; bei den Sulfaten begnügten wir uns mit 0·5 äquivalentnormalen Lösungen, deren SO_4-Gehalt gravimetrisch bestimmt wurde. Die Aminmenge in beiden Phasen wurde durch titrierte Säure ermittelt.

In den folgenden auf Trimethylamin bezüglichen Tabellen ist unter N_{xy} die Äquivalentnormalität des durch den Index angegebenen Salzes in der wässerigen Phase angeführt; unter B stehen die Molmengen Amin im Liter benzolischer Phase, unter S die entsprechende Menge im Liter wässeriger Phase und unter $B:S$ die Verteilungskoeffizienten.

N_{LiCl}	B	S	$B:S$	N_{NaCl}	B	S	$B:S$
2·957	0·1116	0·1326	0·842	3·010	0·0878	0·0571	1·54
2·681	0·2023	0·2488	0·813	3·145	0·2102	0·1224	1·72
2·553	0·3014	0·3674	0·820	3·087	0·3327	0·1959	1·70
2·660	0·3977	0·4722	0·844	3·029	0·5502	0·3102	1·77

N_{NaBr}	B	S	$B:S$	N_{NaJ}	B	S	$B:S$
2·991	0·1102	0·0898	1·23	2·951	0·1202	0·1224	0·982
3·029	0·2163	0·1592	1·36	3·021	0·2251	0·2251	1·00
3·010	0·3082	0·2326	1·32	2·868	0·3423	0·3541	0·967
2·991	0·5118	0·3959	1·34				

$N_{Na_2SO_4}$	B	S	$B:S$	N_{KCl}	B	S	$B:S$
0·516	0·0535	0·1093	0·872	3·020	0·1551	0·0857	1·81
0·512	0·1744	0·1954	0·893	2·952	0·3033	0·1612	1·88
0·519	0·2488	0·2791	0·892	2·981	0·4489	0·2482	1·81
				3·020	0·5877	0·3135	1·87

N_{KBr}	B	S	$B:S$	N_{KJ}	B	S	$B:S$
3·000	0·1155	0·0866	1·33	2·906	0·1303	0·1193	1·09
3·049	0·2204	0·1547	1·44	2·906	0·2448	0·2164	1·13
3·010	0·3250	0·2309	1·41	2·931	0·3620	0·3235	1·12
3·058	0·5724	0·3884	1·47	2·954	0·4765	0·4254	1·12

$N_{K_2SO_4}$	B	S	$B:S$	N_{SrCl_2}	B	S	$B:S$
0·501	0·0930	0·1047	0·889	2·762	0·1233	0·1116	1·10
0·504	0·1735	0·1907	0·910	3·011	0·2177	0·1758	1·24
0·512	0·2526	0·2721	0·928	2·721	0·3409	0·2930	1·16
				2·785	0·4535	0·3688	1·23

N_{BaCl_2}	B	S	$B:S$
2·834	0·1355	0·1115	1·22
2·823	0·2614	0·2077	1·26
2·846	0·3934	0·3060	1·29
2·871	0·5202	0·3913	1·33

Die Versuche lehren, dass ganz allgemein unter dem Einfluss des gelösten Salzes die Verteilungskoeffizienten in der Richtung verschoben sind, dass weniger Amin im Wasser verblieben ist, dass also ein Aussalzeffekt stattgefunden hat. Die Chloride haben stets die grösste Wirkung, die Jodide die kleinste; die Bromide stehen in der Mitte. Vergleicht man damit die Atomvolume der Halogene, so findet man

$$\text{Chlor} = \frac{35{\cdot}46}{2{\cdot}193} = 16{\cdot}17;\ \text{Brom} = \frac{79{\cdot}92}{4{\cdot}158} = 19{\cdot}22;\ \text{Jod} = \frac{126{\cdot}92}{5{\cdot}226} = 24{\cdot}29,$$

wobei wir die Dichten zur Erreichung gut vergleichbarer Werte auf den

absoluten Nullpunkt reduziert haben[1]. Die Wirksamkeit der Halogene sinkt also mit steigendem Atomvolum. Die Kationen beeinflussen den Aussalzeffekt in folgender steigender Reihe: *Li*, *Sr*, *Ba*, *Na*, *K*. Berechnen wir auch für diese die Atomvolume, so finden wir, wenn wir — um auf gleiche Wertigkeit zu beziehen — bei *Ba* und *Sr* die halben Atomgewichte einsetzen und mangels anderer Angaben die Dichten bei Zimmertemperatur verwenden:

$$Li = \frac{6.94}{0.534} = 13.00;\quad Sr = \frac{{}^1/_2 \cdot 87.6}{2.54} = 17.25;\quad Ba = \frac{{}^1/_2 \cdot 137.4}{3.6} = 19.08;$$

$$Na = \frac{23.0}{0.97} = 23.71;\quad K = \frac{39.10}{0.86} = 45.47.$$

Die Reihenfolge der Atomvolume ist demnach die gleiche wie die der Kationenwirksamkeiten, aber der Effekt ist hier gerade umgekehrt wie bei den Anionen, indem die Kationenwirksamkeit mit steigendem Atomvolum wächst.

Es liegt nahe, den hier beobachteten Effekt der verschiedenen Salze auf den Verteilungskoeffizienten mit ihrer Wirksamkeit auf die Löslichkeit zu vergleichen; sind doch erst in der letzten Zeit mehrere Untersuchungen erschienen, welche den Zusammenhang von Verteilung und Löslichkeit ganz besonders betonen[2]. Beim Trimethylamin ist freilich diese Prüfung nicht einfach ausführbar, da es unbegrenzt in Wasser löslich ist; aber es erscheint durchaus angängig, statt dessen ein analoges, jedoch in Wasser nur beschränkt lösliches Amin zu nehmen, und als solches haben wir das Dipropylamin gewählt.

Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten in der Weise, dass überschüssiges Dipropylamin mit Wasser bzw. Salzlösungen bei 25° bis zur Sättigung geschüttelt wurde. Nach erfolgter Klärung wurden abpipettierte Mengen der wässerigen Schicht auf ihren Gehalt an Amin mit Säure und auf ihren Gehalt an Haloidsalz mit Silberlösung titriert. In der Zusammenstellung der Löslickeiten stehen unter S_{xy} die Aquivalentnormalitäten der durch den Index ausgedrückten Salze und unter *L* die gelösten Molmengen Amin im Liter.

Trägt man die Salznormalitäten und die Aminlöslichkeiten in ein Koordinatensystem ein, so zeigen die Kurven einerseits, dass das Amin in den Chloridlösungen am wenigsten und in den Jodidlösungen am meisten löslich ist, und anderseits, dass die Löslichkeit des Dipropyl-

[1] W. Herz, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **105**, 171 (1919).

[2] Perschke, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **151**, 239 (1926). Dhar, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **155**, 42 (1926). Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **156**, 199 (1926).

S_{NaCl}	L	S_{NaBr}	L	S_{NaJ}	L	S_{KCl}	L
0·000	0·438	0·957	0·313	0·717	0·417	0·750	0·296
0·978	0·264	1·435	0·261	1·370	0·386	1·489	0·206
1 978	0·165	2·891	0·162	2·804	0·281	2·978	0·107
2·663	0·135						
2·804	0·122						

S_{KBr}	L	S_{KJ}	L	S_{LiCl}	L
0·924	0·307	0·728	0·417	0·500	0·354
1·477	0·249	1·435	0·374	0·935	0·304
2·978	0·142	2·522	0·273	1·935	0·235

amins in den Lithiumsalzlösungen am grössten und in den Kaliumsalzlösungen am kleinsten ist. Die Salze beeinflussen also die Löslichkeit des Amins in derselben Reihenfolge wie die Verteilungskoeffizienten.

Um festzustellen, ob die hier gefundene Form der Salzbeeinflussungen auch bei der Verteilung anderer Stoffe zwischen Wasser und Benzol wieder erscheint, wurden von uns nunmehr Verteilungen von Phenol durchgeführt. Dabei dürfen nur Konzentrationen angewendet werden, wo die Molmengen pro je 1 Liter beider Phasen zusammen nicht etwa 0·4 übersteigen; bis dahin sind nämlich nach Philipp und Clark[1]) die Verteilungskoeffizienten ausreichend konstant, während bei höheren Konzentrationen, wie der eine von uns[2]) bereits vor vielen Jahren festgestellt hat, Abweichungen auftreten, die wahrscheinlich auf Assoziation des Phenols in der benzolischen Phase beruhen.

Das Phenol kam frisch destilliert zur Anwendung, und die Ausführung der Verteilungsversuche bei 25° C gestaltete sich ebenso wie bei den Aminen beschrieben ist. Die Bestimmung des Phenols in der wässerigen Phase erfolgte nach der bekannten Methode von Koppeschaar[3]) durch Zugabe von Bromid-Bromatlösung und Ansäuern auf jodometrischem Wege. Die benzolische Phase wurde nicht direkt titriert, sondern ihr wurden die Phenolmengen durch mehrfaches Ausschütteln mit 2 norm. Natronlauge entzogen, worauf in den Auszügen die Analyse vorgenommen wurde. Der Haloidgehalt der wässerigen Phase wurde wiederum argentometrisch ermittelt und immer auf genau 3 äquivalentnormal nach Erreichung des Verteilungsgleichgewichtes festgestellt, was hier besser als bei den Trimethylaminverteilungen gelingt,

[1]) Journ. Chem. Soc. **127**, 1274 (1925).

[2]) W. Herz und H. Fischer, loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **15**, 233 (1876).

da beim Phenol im Gegensatz zum Amin Volumänderungen in merklichem Masse nicht auftreten; infolgedessen ist bei den Tabellen die stets gleiche Salznormalität nicht erst aufgeführt. — Jodide konnten als Salzzusätze nicht gebraucht werden, da die erwähnte Titriermethode des Phenols versagt, wenn die Lösungen von vornherein Jodide enthalten.

In den Verteilungstabellen des Phenols, bei denen stets das eine Lösungsmittel Benzol ist, sind als Überschriften die jeweiligen zweiten Lösungsmittel angegeben; unter B stehen die Molmengen Phenol im Liter benzolischer Phase und unter S die entsprechenden Phenolquantitäten in der wässerigen Schicht; $B:S$ sind die Verteilungsquotienten.

Ebenso wie beim Trimethylamin haben sich die Verteilungskoeffizienten des Phenols durch die Salzzusätze in der Richtung geändert, dass die Phenolmenge im Benzol verhältnismässig grösser geworden

Wasser			Lithiumchloridlösung			Natriumchloridlösung		
B	S	$B:S$	B	S	$B:S$	B	S	$B:S$
0·0895	0·0400	2·24	0·1250	0·0204	6·13	0·1203	0·0177	6·80
0·1331	0·0588	2·26	0·1883	0·0313	6·02	0·1789	0·0266	6·73
0·1668	0·0718	2·32	0·2500	0·0403	6·20	0·2503	0·0350	7·15
0·2731	0·1183	2·31	0·3093	0·0512	6·04	0·3158	0·0440	7·18

Natriumbromidlösung			Natriumsulfatlösung [1]			Kaliumchloridlösung		
B	S	$B:S$	B	S	$B:S$	B	S	$B:S$
0·1133	0·0181	6·26	0·1180	0·0291	4·05	0·1084	0·0191	5·67
0·1769	0·0280	6·32	0·1689	0·0414	4·08	0·1779	0·0309	5·76
0·2443	0·0379	6·45	0·2255	0·0590	3·82	0·2364	0·0409	5·78
0·3049	0·0483	6·31	0·2958	0·0752	3·93	0·3014	0·0518	5·82

Kaliumbromidlösung			Kaliumsulfatlösung [1]			Magnesiumchloridlösung		
B	S	$B:S$	B	S	$B:S$	B	S	$B:S$
0·1203	0·0230	5·23	0·1062	0·0306	3·47	0·1152	0·0188	6·13
0·1700	0·0334	5·09	0·1620	0·0468	3·46	0·1800	0·0296	6·08
0·2255	0·0448	5·03	0·2265	0·0634	3·57	0·2487	0·0399	6·23
0·3010	0·0571	5·27	0·2870	0·0796	3·61			

Calciumchloridlösung			Strontiumchloridlösung			Bariumchloridlösung		
B	S	$B:S$	B	S	$B:S$	B	S	$B:S$
0·1196	0·0188	6·36	0·1199	0·0188	6·38	0·1229	0·0188	6·54
0·1829	0·0296	6·18	0·1796	0·0281	6·39	0·1791	0·0287	6·24
0·2389	0·0384	6·22	0·2491	0·0379	6·57	0·2520	0·0375	6·72
0·3324	0·0526	6·32	0·3147	0·0468	6·72	0·3197	0·0468	6·83

[1] Die beiden Sulfatlösungen sind wieder 0·5 äquivalentnormal.

ist. Dabei ist auch der Einfluss der Anionen Chlor und Brom (Jod konnte nicht mit untersucht werden) der gleiche wie beim Amin. Dagegen ist die Reihenfolge der Kationenwirkung beim Phenol eine andere, indem jetzt die Natriumsalze den grössten Einfluss haben; darauf folgen *Ba*, *Sr*, *Ca* mit kaum merklichen Unterschieden, dann nur ganz wenig geringer wirkend und wieder etwa gleich *Mg* und *Li*, und den Schluss bildet das Kalium.

Die Tatsache, dass die Kationen auf die Verteilungskoeffizienten in anderer Reihenfolge bei der Base Trimethylamin wirken wie bei der Säure Phenol, veranlasste uns, noch eine andere Säure entsprechend zu untersuchen. Die Auswahl einer geeigneten Säure ist deswegen nicht ganz leicht, weil stärkere Säuren in Wasser so erheblich dissoziiert sind, dass man Abweichungen in der Konstanz der Verteilungskoeffizienten erwarten muss, und anderseits bilden zahlreiche Stoffe in Benzol Polymerisationsprodukte, was ebenfalls die Prüfung der Verteilungskoeffizienten erschwert. Wir haben schliesslich unsere Versuche mit Benzoesäure durchgeführt und dabei die in der klassischen Arbeit von Nernst[1]) festgestellte Tatsache verwertet, dass bei höheren Konzentrationen ein konstantes Verhältnis herauskommt, wenn die Quadratwurzel aus der Benzoesäurekonzentration im Benzol dividiert durch die Benzoesäurekonzentration im Wasser ausgerechnet wird.

Die Verteilungsversuche wurden, wie beim Trimethylamin beschrieben, bei 25° C ausgeführt; die Titration der Benzoesäure in beiden Phasen erfolgte mit Natronlauge und Phenolphthalein[2]). Die Genauigkeit der Ergebnisse ist dadurch beeinträchtigt, dass die in Wasser gelösten Benzoesäuremengen nur klein sind. Die Salzzusätze wurden auf 3-Äquivalentnormalität festgelegt, was ebenso wie beim Phenol hier ohne Schwierigkeit gelingt.

Die Tabellen über die Verteilung der Benzoesäure sind entsprechend wie beim Phenol geschrieben. Bei den Überschriften ist das stets gleiche Verteilungsmittel Benzol weggelassen. Gemäss dem oben Gesagten sind als Verteilungskoeffizienten die Werte $\sqrt{B}:S$ angeführt.

Diese Versuche zeigen, wie alle vorhergehenden, den gleichen steigenden Einfluss der Anionen in der Reihenfolge Chlor-Brom-Jod. Die Wirkung der Kationen ist wegen der bereits erwähnten geringen Konzentrationen an Benzoesäure in der wässerigen Schicht nicht sehr

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 110 (1891).

[2]) Bei den Titrationen, besonders bei Gegenwart von Kaliumsalzen, scheiden sich manchmal ganz geringe Kristallmengen ab, die sicherlich keine Benzoesäure sind, deren Identifikation aber infolge zu geringer Quantität nicht gelang.

Wasser			Lithiumchloridlösung		
B	S	$\sqrt{B}:S$	B	S	$\sqrt{B}:S$
0·0784	0·0078	$0·36 \cdot 10^2$	0·1129	0·0040	$0·84 \cdot 10^2$
0·2265	0·0147	0·32	0·3585	0·0064	0·94
0·3696	0·0186	0·33	0·5617	0·0078	0·96
0·7059	0·0268	0·31			

Natriumchloridlösung			Natriumbromidlösung		
B	S	$\sqrt{B}:S$	B	S	$\sqrt{B}:S$
0·1128	0·0034	$0·98 \cdot 10^2$	0·1112	0·0045	$0·74 \cdot 10^2$
0·3463	0·0056	1·04	0·2202	0·0058	0·81
0·5863	0·0074	1·04	0·3328	0·0073	0·79

Natriumjodidlösung [1]			Kaliumchloridlösung		
B	S	$\sqrt{B}:S$	B	S	$\sqrt{B}:S$
0·1119	0·0067	$0·50 \cdot 10^2$	0·1132	0·0043	$0·78 \cdot 10^2$
0·1731	0·0082	0·51	0·2247	0·0055	0·87
0·2276	0·0097	0·49	0·3378	0·0068	0·85

Kaliumbromidlösung			Kaliumjodidlösung [1]		
B	S	$\sqrt{B}:S$	B	S	$\sqrt{B}:S$
0·1075	0·0054	$0·60 \cdot 10^2$	0·1146	0·0075	$0·45 \cdot 10^2$
0·2269	0·0075	0·64	0·1724	0·0093	0·45
0·3313	0·0088	0·65	0·2709	0·0105	0·50

Strontiumchloridlösung			Bariumchloridlösung		
B	S	$\sqrt{B}:S$	B	S	$\sqrt{B}:S$
0·1112	0·0041	$0·81 \cdot 10^2$	0·1119	0·0045	$0·75 \cdot 10^2$
0·2236	0·0055	0·86	0·2216	0·0057	0·82
0·3363	0·0062	0·94	0·3358	0·0069	0·84

scharf zu erkennen, doch lässt sich bestimmt sagen, dass die Natriumsalze den grössten und die Kaliumsalze den kleinsten Effekt haben, während Lithium, Barium und Strontium etwa gleich stark wirkend dazwischen stehen. Die Salzwirkung bei der Benzoesäure entspricht also ungefähr der beim Phenol.

[1] In den sauren Jodidlösungen wird stets etwas Jod frei, wodurch eine geringe Ungenauigkeit entsteht.

Nachdem wir die Veränderungen der Verteilungskoeffizienten durch Salze bei sauren und basischen Stoffen geprüft hatten, wurde schliesslich noch ein indifferenter Stoff untersucht, wozu wir Aceton verwendet haben. Die Acetonbestimmungen wurden nach einem von Hoepner[1]) empfohlenen Verfahren durchgeführt, das auf der Oximbildung des Acetons mittels Hydroxylaminchlorhydrat und Titration der frei werdenden Salzsäure beruht. Das Verfahren ist sicherlich nicht genau[2]), sondern liefert immer einige Prozent Aceton zu wenig. Nach zahlreichem Probieren erschien uns diese Methode für den vorliegenden Zweck aber immer noch als am besten brauchbar, und da es sich bei den Verteilungskoeffizienten um Verhältniszahlen handelt, glauben wir, dass unsere Ergebnisse eine ausreichende Genauigkeit besitzen. In dieser Auffassung werden wir noch durch die Tatsache bestärkt, dass die von uns bei 25° C gemessenen Verteilungskoeffizienten von Aceton zwischen Wasser und Benzol mit den Zahlen übereinstimmen, die der eine von uns[3]) früher für diese Verteilung angegeben hat, wobei aber die Bestimmung des Acetons nach der jodometrischen Methode von Messinger[4]) erfolgte. — Die Salzkonzentrationen wurden wie in den anderen Versuchsreihen auf etwa 3-Äquivalentnormalität nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung festgelegt; wir wollen hier wegen der etwaigen etwas grösseren Volumänderungen bei den Verteilungen des flüssigen Acetons die Salzwerte ebenso angeben wie vorher beim Trimethylamin. Die erste Tabelle bezieht sich auf die Verteilung des Acetons zwischen Benzol und reinem Wasser; bei den anderen Tabellen sind die Normalitäten der statt des letzteren angewendeten Salzlösungen unter N_{xy} angeführt.

B	S	$B:S$
0·245	0·262	0·93
0·481	0·493	0·97
0·581	0·587	0·99
0·706	0·658	1·07
1·433	1·372	1·04

N_{LiCl}	B	S	$B:S$
2·978	0·250	0·172	1·45
2·922	0·611	0·396	1·54
2·899	0·946	0·611	1·55
2·854	1·144	0·731	1·57

N_{NaCl}	B	S	$B:S$
2·956	0·336	0·168	2·00
2·951	0·663	0·331	2·00
2·941	0·989	0·486	2·04
2·887	1·252	0·589	2·12

N_{NaBr}	B	S	$B:S$
2·988	0·301	0·207	1·46
2·910	0·615	0·415	1·48
2·949	0·897	0·581	1·54
2·890	1·235	0·757	1·63

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **34**, 453 (1917); **42**, 80 (1921).
[2]) Vgl. das Referat Zeitschr. f. analyt. Chemie **70**, 247 (1927).
[3]) W. Herz und H. Fischer, loc. cit.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3366 (1888).

N_{NaJ}	B	S	$B:S$	N_{KCl}[1]	B	S	$B:S$
3·127	0·288	0·280	1·03	—	0·340	0·176	1·93
3·124	0·500	0·473	1·06	—	0·665	0·344	1·93
3·057	0·873	0·826	1·06	—	0·972	0·493	1·97
2·944	1·028	0·946	1·09	—	1·534	0·731	2·10

N_{KBr}[1]	B	S	$B:S$	N_{KJ}	B	S	$B:S$
—	0·327	0·198	1·62	2·922	0·262	0·250	1·05
—	0·607	0·411	1·48	2·792	0·654	0·577	1·13
—	0·891	0·564	1·58	2·774	1·265	1·093	1·16
—	1·222	0·744	1·64	2·750	1·820	1·557	1·17
				2·652	2·340	1·970	1·19

N_{MgCl_2}	B	S	$B:S$	N_{CaCl_2}	B	S	$B:S$
2·958	0·305	0·204	1·50	2·944	0·316	0·204	1·55
2·892	0·607	0·387	1·60	2·933	0·611	0·385	1·59
2·826	0·891	0·557	1·60	2·854	0·910	0·555	1·64
2·826	1·209	0·727	1·66	2·877	1·226	0·721	1·70

N_{SrCl_2}	B	S	$B:S$	N_{BaCl_2}	B	S	$B:S$
3·012	0·327	0·189	1·73	3·057	0·344	0·209	1·65
2·944	0·634	0·368	1·73	2·965	0·641	0·357	1·80
2·911	0·938	0·524	1·81	2·989	0·955	0·516	1·85
2·810	1·245	0·671	1·86	2·967	1·291	0·671	1·92

Die Wirkung der Anionen ist dieselbe wie bei den übrigen Verteilungsversuchen, d. h. fallend vom Chlorion über das Bromion zum Jodion, wobei sich zeigt, dass hier der Einfluss des Jodions so gering ist, dass er kaum noch in die Erscheinung tritt. Von den Kationen haben Kalium und Natrium den grössten und zwar einen beinahe gleichen Effekt; dann folgen Barium, Strontium, Calcium, Magnesium und Lithium mit kaum merklichen Unterschieden; die Kationen liefern also beim Aceton eine andere Reihenfolge als bei den anderen Stoffen.

Zusammenfassend lässt sich über den Einfluss der Salzzusätze auf die Verteilungskoeffizienten sagen, dass in allen Fällen die im Wasser befindliche Menge des verteilten Stoffes verringert wird. Die Reihenfolge dieser Beeinflussung durch die Anionen Chlor-Brom-Jod ist stets

[1] Bei den Reihen mit Kaliumchlorid und -bromid waren die Salznormalitäten wie bei den anderen Salzen etwa 3-norm.; die genauen Analysenergebnisse sind uns leider nachträglich durch ein Versehen verloren gegangen.

die gleiche und zwar derart, dass das Ion mit dem kleinsten Atomvolum (das Chlor) am stärksten und das Ion mit dem grössten Atomvolum (das Jod) am wenigsten wirkt. Dieser auf sämtliche untersuchte Stoffe gleich ausgeübte Einfluss kann wohl am einfachsten durch die Vorstellung gedeutet werden, dass die Energiedichte bei den drei gleich stark geladenen Halogenionen für das Ion mit dem kleinsten Volum und also auch der kleinsten Oberfläche am grössten sein muss und demnach am stärksten zur Anziehung von Wassermolekeln führt; die Wasserbeanspruchung ist daher durch das Chlorion am grössten und sinkt über das Bromion bis zum Jodion. Damit fällt plausiblerweise beim Chlorion der stärkste und beim Jodion der geringste Aussalzeffekt zusammen.

Dagegen tritt die Proportionalität zwischen Wirkung und Atomvolum bei den Kationen nur im Falle der Trimethylaminverteilungen auf, wo der Gang entgegengesetzt dem der Anionen ist (und wo Calcium und Magnesium nicht mit untersucht werden konnten), und ferner ist der Aussalzeffekt durch die Kationen je nach der Art des verteilten Stoffes verschieden. Die untersuchten Kationen beeinflussen die Verteilung der Base Trimethylamin in anderer Reihenfolge als die Verteilung der Säuren Phenol und Benzoesäure und wieder anders als die Verteilung des indifferenten Acetons. Eine blosse Beziehung zwischen den Kationen und dem Wasser reicht nicht aus, um dieses wechselnde Verhalten zu erklären. Wir müssen vielmehr annehmen, dass die innerionischen Kräfte, welche zwischen den Salzkationen und den Ionen der verteilten Stoffe bzw. den als Dipole fungierenden Molekeln des indifferenten Acetons wirksam werden, in spezifischer Weise die Hydratbildung der vorhandenen Ionen verändern. Es ist leicht möglich, auf Grund der Vorstellungen, die man sich im Anschluss an Sutherland, Milner, Bjerrum, Brönsted, Debye u. a. über die innerionischen Kräfte gebildet hat, zu qualitativen Deutungen dieses wecheln-den Verhaltens zu gelangen; zu quantitativen Belegen reichen aber unsere Versuche nicht aus, und da alle qualitativen Erklärungen nur eine bedingte Bedeutung beanspruchen können, soll darauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, nachdem die Richtung angegeben ist, in der sich diese Erklärungsversuche bewegen.

Wir haben bei der Ausführung der Versuche Massgefässe benutzt, die uns von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden waren.

Breslau, Universität, Physik.-chem. Abteilung des chem. Instituts.
18. Juni 1927.

Über die Kristallstruktur des Palladiumoxyds (PdO).

Von

William Zachariasen.

(Eingegangen am 16. 6. 27.)

Das Palladiumoxyd, PdO, ist schon früher röntgenographisch untersucht worden. G. R. Levi und C. Fontana[1]) zeigten, dass die Pulveraufnahmen von PdO entsprechend einer tetragonalen, quadratischen Form indiziert werden könnten. Die Dimensionen der kleinsten Zelle, welche zwei Moleküle PdO enthält, bestimmten sie zu $a = 3{\cdot}00$ Å, $c = 5{\cdot}20$ Å. Das unterliegende Gitter war körperzentriert.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Angriff genommen hauptsächlich in der Absicht die Ergebnisse von Levi und Fontana zu prüfen.

Die benutzten Präparate des Palladiumoxyds wurden von Herrn Dr. G. Lunde[2]) dargestellt. Das Präparat A erhielt er nach der Vorschrift von Shriner und Adams[3]). Dabei wurde $PdCl_2$ mit Salpeter geschmolzen, die Temperatur allmählich bis 600° gesteigert und 10 Minuten dort gehalten. Ein zweites Präparat (B) wurde nach dem folgenden Verfahren dargestellt. Feinverteiltes, gefälltes Palladium wurde bei 830° im Sauerstoffstrom 1 Stunde geglüht und langsam abgekühlt. Die Röntgenaufnahmen ergaben, dass dies Produkt noch erhebliche Mengen Pd neben PdO enthielt, während das Präparat A aus reinem PdO bestand.

Die Filme des Präparats B habe ich zur genauen Bestimmung der Gitterdimensionen des Oxyds benutzt, indem die Interferenzstreifen des reinen Metalls als Referenzlinien dienen. Die Gitterkonstante des Pd (regulär, flächenzentriert) beträgt nach T. Barth und G. Lunde[4]) $3{\cdot}873 \pm 0{\cdot}002$ Å.

Die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung zweier Pulveraufnahmen (von den Präparaten A und B) sind in den Tabellen 1 und 2 angeführt.

---

[1]) Gazzetta Chimica italiana **56**, 388 (1926).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **163**, 345 (1927).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1684 (1924).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 478 (1925).

Tabelle 1.

Pulveraufnahme von PdO (Präparat A).

$2d$ in Millimeter	$\frac{\vartheta}{2}$ $K = 0·15°$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ gef.	hkl	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Intensität beob.
32·15	15·35	0·0701	β {002, 101}	0·0694	1
35·45	16·99	0·0854	{002, 101}	{0·0839, 0·0852}	5
43·5	21·00	0·1285	110	0·1285	1·25
50·55	24·53	0·1724	β 112	0·1729	0·5
56·4	27·44	0·2124	112	0·2124	3
61·8	30·13	0·2520	103	0·2530	2
62·5	30·48	0·2573	200	0·2570	2
65·3	31·88	0·2790	β 211	0·2787	0·75
73·1	35·77	0·3417	{202, 211}	{0·3409, 0·3422}	3·5
82·1	40·26	0·4176	β {220, 213}	0·4185	0·25
87·45	42·94	0·4641	114	0·4641	0·75
etwa 90·5	44·45	0·4904	β 301	0·4879	0·25
93·0	45·70	0·5122	{213, 220}	{0·5100, 0·5140}	2
102·1 diff.	50·24	0·5910	{105, 204}	{0·5886, 0·5926}	1·5
103·2 diff.	50·79	0·6003	{222, 301}	{0·5979, 0·5992}	2
108.2	53·38	0·6442	310	0·6425	1

Cu-Strahlung. Kameradurchmesser = 57·45 mm. $a = 3·04$ Å. $c = 5·31$ Å.

Die Gitterdimensionen ergaben sich zu:

$$a = 3·029 \pm 0·005 \text{ Å}, \quad c = 5·314 \pm 0·005 \text{ Å}, \quad \frac{c}{a} = 1·754.$$

Die von Levi und Fontana gefundenen Zahlen sind beträchtlich kleiner. Unter Voraussetzung von 2 Molekülen PdO in dieser Zelle berechnet man die Dichte zu 8·31, während der direkt ermittelte Wert 8·70 beträgt[1]).

Die Indizierung der Diagramme nach der obigen tetragonalen Zelle scheint richtig zu sein, wegen der genauen Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Sinusquadraten.

Die Tabellen 1 und 2 ergeben, dass nur solche Reflexe beobachtet sind, welche einem körperzentrierten Gitter entsprechen. Da die Metallatome für die Reflexionsintensitäten weitaus die grösste Rolle spielen, müssen wir annehmen, dass diese Atome (genau oder jedenfalls mit grösster Annäherung) ein körperzentriertes Gitter bilden.

[1]) Levi und Fontana, loc. cit.

Tabelle 2.

Pulveraufnahme von PdO (Präparat B).

$2d$ in Millimeter	$\frac{\vartheta}{2}$ rohe Winkel	Indizierung		Pd $\frac{\vartheta}{2}$ theor.	K	PdO		
		Pd	PdO			$\frac{\vartheta}{2}$ korr.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.
32·5	15·67		β {002, 101}		0·38	15·29	0·0695	0·0697
36·0	17·41		{002, 101}		0·41	17·00	0·0855	{0·0839, 0·0856}
38·2	18·51	β 111		18·09	0·42			
42·3	20·56	111		20·13	0·43			
44·2	21·50	β 200	110	21·02	0·44	21·06	0·1292	0·1291
48·95	23·87	200		23·41	0·46			
51·55	25·18		β 112		0·46	24·72	0·1749	0·1735
57·15	27·97		112		0·46	27·51	0·2133	0·2130
62·5	30·63		103		0·47	30·16	0·2524	0·2534
63·2	30·98	β 220	200	30·48	0·47	30·51	0·2578	0·2582
66·0	32·38		β {202, 211}		0·47	31·91	0·2795	{0·2786, 0·2816}
70·55	34·65	220		34·19	0·47			
73·95	36·35		{202, 211}		0·48	35·87	0·3434	{0·3421, 0·3458}
75·2	36·97	β 311		36·49	0·48			
79·1	38·91	β 222		38·40	0·49			
82·9	40·81		β {220, 213}		0·50	40·31	0·4186	{0·4205, 0·4182}
84·7	41·72	311		41·22	0·50			
88·2	43·45		114		0·49	42·96	0·4644	0·4648
89·25	43·98	222		43·49	0·49			
91·3	45·00		β 301		0·49	44·51	0·4915	0·4919
93·8	46·25	β 400	{213, 220}	45·83	0·48	45·77	0·5134	{0·5136, 0·5164}
102·8	50·74		{105, 204}		0·47	50·27	0·5915	{0·5891, 0·5939}
103·95	51·32		{222, 301}		0·46	50·86	0·6016	{0·6003, 0·6040}
105·2	51·94	β 331		51·41	0·46			
107·5	53·08	400		52·63	0·45			
109·05	53·86	β 420	310	53·32	0·45	53·41	0·6447	0·6456
119·7	59·17		312		0·43	58·76	0·7310	0·7295
122·2	60·42	331		60·00	0·42			
125·1	61·86	β 422		61·45	0·41			

Cu-Strahlung. Kameradurchmesser 57·45 mm. Stäbchendicke = 1·1 mm.

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}06456\,(h^2+k^2) + 0{\cdot}02098\,l^2. \qquad a = 3{\cdot}029\ \text{Å}. \qquad c = 5{\cdot}313\ \text{Å}.$$

Bekanntlich kristallisieren SnO und rotes PbO tetragonal mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Die Anordnung der Metallatome in diesen Verbindungen weicht nur wenig von einem körperzentrierten Gitter ab. Obwohl das Achsenverhältnis sowohl von PbO wie von SnO

erheblich kleiner ist als das von PdO, deuten die vielen Analogien auf eine Isomorphie zwischen diesen drei Verbindungen hin[1]).

Die Kristallstruktur des roten PbO wurde zuerst von Dickinson und Friauf[2]) erörtert. Später hat Levi[3]) die Isomorphie des PbO und des SnO festgestellt. Eine neue Strukturuntersuchung des roten PbO sowie des SnO haben Levi und Natta[4]) veröffentlicht, und sie gelangen in dieser Arbeit zu einer von Dickinson und Friaufs Modell verschiedenen Struktur.

Die PbO-Struktur von Dickinson und Friauf ist:

$$Pb\,(0\,\tfrac{1}{2}\,u)\,(\tfrac{1}{2}\,0\,\bar{u}),\quad O\,(0\,0\,0)\,(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0)$$

wobei $u = 0{\cdot}24$. In Levi und Nattas Modell sind die Positionen:

$$Pb \text{ bzw. } Sn\ (0\,\tfrac{1}{2}\,u)\,(\tfrac{1}{2}\,0\,\bar{u}),\quad O\ (0\,\tfrac{1}{2}\,v)\,(\tfrac{1}{2}\,0\,\bar{v})$$

mit den Parameterwerten $u = 0{\cdot}26 - 0{\cdot}27$ und $v = 0{\cdot}76 - 0{\cdot}77$.

Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Strukturvorschlägen ist noch nicht wegen des geringen Streuvermögens der Sauerstoffatome getroffen worden. Sehr genaue Intensitätsmessungen sind notwendig für die Beantwortung der Frage nach den Lagen der Sauerstoffatome.

In der Tabelle 3 habe ich die Intensitäten für folgende Fälle berechnet:

A. $Pd\ (0\,0\,0)\,(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2})$, O-Atome nicht berücksichtigt.
B. $Pd\ (0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4})\,(\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{3}{4})$, $O\ (0\,0\,0)\,(\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0)$.
C. $Pd\ (0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4})\,(\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{3}{4})$, $O\ (0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4})\,(\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{4})$.

B entspricht der Struktur von Dickinson und Friauf, C der von Levi und Natta.

Die Intensitäten wurden nach dem üblichen Ausdruck

$$J \sim \frac{A^2 + B^2}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}\, s \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2 \cos \frac{\vartheta}{2}}$$

berechnet.

Das Streuvermögen von Pd und O wurde proportional 6 und 1 angenommen. (Die Elektronenzahlen sind 44 für Pd^{++} und 10 für O^{--}.)

Zwar sprechen die beobachteten Schwärzungen von 110 und 112 zugunsten dem Fall B. Es scheint mir aber nicht berechtigt mittels des vorliegenden Materials zuverlässige Schlussfolgerungen betreffs der Sauerstoffanordnung zu ziehen.

[1]) In der $NiAs$-Struktur kann das Achsenverhältnis zwischen 1·3 und 1·7 variieren.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2457 (1924).
[3]) Nuovo Cimento S. 335. (1924).
[4]) Nuovo Cimento **3**, Nr. 3 (1926).

Tabelle 3.

Berechnete Intensitäten.

hkl	A	B	C	Intensität beob.	Intensität beob. Levi u. Natta
002	2·6	1·3	2·6	5	3·25
101	10·4	7·6	5·2		
110	3·3	1·6	3·3	1·25	1.35
112	3·5	3·5	3·5	3	2·9
103	2·9	2·1	1·5	2	2·4
200	1·4	1·4	1·4	2	
004	0·5	0·5	0·5	0	
202	2·0	1·0	2·0	3·5	3·75
211	4·0	1·5	2·0		
114	1.5	0·75	1·5	0·75	1·4
213	2;8	2·0	1·4	2	2·4
220	0·7	0·7	0·7		
105	1·4	1·0	0·7	1·5	3·0
204	1·4	1·4	1·4		
222	1·4	0·7	1·4	2	
301	1·4	1·0	0.7		
310	1·4	0·7	1·4	1	1·5

Zusammenfassung.

Das Palladiumoxyd kristallisiert tetragonal. Die Gitterdimensionen ergaben sich zu:

$$a = 3{\cdot}029 \pm 0{\cdot}005 \text{ Å}, \quad c = 5{\cdot}314 \pm 0{\cdot}005 \text{ Å}, \quad \frac{c}{a} = 1{\cdot}754.$$

Die Elementarzelle enthält 2 Moleküle PdO. Die berechnete Dichte beträgt 8·31.

Die Metallatome bilden ein körperzentriertes Gitter, während die Positionen der Sauerstoffatome wegen des kleinen Streuvermögens nicht festgestellt werden können.

Das Palladiumoxyd ist wahrscheinlich mit SnO und rotem PbO isomorph.

Dem Direktor des Mineralogischen Instituts, Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt, spreche ich für sein reges Interesse meinen besten Dank aus.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

14. Juni 1927.

Über die Kristallstruktur des Magnesiumtellurids.

Von

William Zachariasen.

(Eingegangen am 16. 6. 27.)

Die vorliegende Mitteilung enthält die Ergebnisse einer Strukturuntersuchung des Magnesiumtellurids, welche ich nach einem Vorschlag des Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt ausgeführt habe[1]).

Das $MgTe$ wurde von Professor Goldschmidt durch direkte Vereinigung der Elemente in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellt. Die Bildung des Tellurids war von starker Wärmeentwicklung begleitet. Die reinsten Präparate waren hellgrau gefärbt und zeigten sich an feuchter Luft wegen Bildung von Tellurwasserstoff sehr wenig beständig.

Die Pulveraufnahmen zeigten das typische Bild einer Wurtzitstruktur, weshalb sämtliche Interferenzlinien ohne Schwierigkeiten indiziert werden konnten.

Die Gitterdimensionen ergaben sich zu:

$$a = \mathbf{4{\cdot}52 \pm 0{\cdot}02}\ \text{Å}, \quad c = \mathbf{7{\cdot}33 \pm 0{\cdot}04}\ \text{Å} \quad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}622}.$$

Wegen der Unbeständigkeit der Präparate wurde keine Bestimmung der Dichte ausgeführt. Unter Annahme von zwei Molekülen $MgTe$ in der gefundenen hexagonalen Zelle berechnet man die Dichte zu 3·86.

Da keine Reflexe $hikl$ beobachtet sind, welche der Gleichung

$$4h + 2k + 3l = 6z + 3 \; (z = 0, 1, 2 \ldots.)$$

genügen, so müssen sowohl die Metallatome wie die Telluratome dichtest gepackt sein. Es kommen demnach nur die Positionen $(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u)\,(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u + \frac{1}{2})$ in Betracht, also:

$$Mg\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,0)\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}), \quad Te\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,u)\,(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,u + \tfrac{1}{2}),$$

wo der Wert des Parameters u noch zu bestimmen ist.

---

[1]) In V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII, Norske Videnskapsakademi in Oslo 1927, S. 27, wurden die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung angeführt.

Tabelle 1. **Linienverzeichnis einer Pulveraufnahme von Magnesiumtellurid.**

$2d$	$\frac{\vartheta}{2}$ $K = 0{\cdot}40^\circ$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Indizes	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Intensität beob.
24·7	11·38	0·0389	$10\bar{1}0$	0·0385	1·5
26·1	12·07	0·0438	0002	0·0437	1·5
27·7	12·87	0·0497	$10\bar{1}1$	0·0495	5
35·3	16·66	0·0822	$10\bar{1}2$	0·0822	1
41·7	19·86	0·1154	$11\bar{2}0$	0·1156	4
45·4	21·70	0·1367	$10\bar{1}3$	0·1368	4
48·5	23·25	0·1559	$20\bar{2}0$	0·1541	0·5
49·4	23·70	0·1615	$11\bar{2}2$	0·1593	4
50·5	24·25	0·1687	$20\bar{2}1$	0·1650	2
54·8	26·39	0·1976	$20\bar{2}2$	0·1978	1
59.0	28·49	0·2276	$\beta\ 21\bar{3}1$	0·2285	1
62·4	30·18	0·2527	$20\bar{2}3$	0·2524	3
64·6	31·28	0·2696	$21\bar{3}0$	0·2697	1·25
65·9	31·93	0·2798	$21\bar{3}1$	0·2806	3
67·1	32·53	0·2892	$11\bar{2}4$	0·2904	1·5
68·5	33·23	0·3003	$\beta\ 21\bar{3}3$	0·3000	1
70·0	33·97	0·3122	$21\bar{3}2,\ 10\bar{1}5$	0·3134, 0·3116	3
72·0	34·97	0·3285	$20\bar{2}4$	0·3289	0.5
74·2	36·07	0·3467	$30\bar{3}0$	0·3468	2·5
76·8	37·37	0·3684	$21\bar{3}3$	0·3680	4
79·4	38·66	0·3903	$30\bar{3}2$	0·3905	2·5
82·3	40·11	0·4151	$\beta \left\{ \begin{array}{c} 22\bar{4}2 \\ 11\bar{2}6 \\ 31\bar{4}1 \end{array} \right\}$	0·4144	0·75
83·8	40·86	0·4283	$20\bar{2}5$	0·4272	2
85·6	41·76	0·4436	$21\bar{3}4$	0·4445	1·25
87·7	42·80	0·4617	$22\bar{4}0$	0·4624	2
90·6	44·25	0·4868	$\beta\ 31\bar{4}3$	0·4879	0·5
93·0	45·45	0·5079	$22\bar{4}2,\ 11\bar{2}6,\ 31\bar{4}1$	0·5089	3
94·3	46·10	0·5193	$30\bar{3}4$	0·5216	0·75
97·0	47·44	0·5425	$31\bar{4}2,\ 21\bar{3}5$	0·5446, 0·5428	3
100·6	49·24	0·5737	$10\bar{1}7$	0·5738	1
103·5	50·69	0·5986	$31\bar{4}3$	0·5992	2·5
106·9	52·38	0·6273	$40\bar{4}1,\ \beta\ 31\bar{4}5$	0·6274	1·5
108·0	52·93	0·6367	$22\bar{4}4$	0·6372	1
110·7	54·28	0·6592	$40\bar{4}2,\ 21\bar{3}6$	0·6602, 0·6630	1

CuKα = 1·539 Å. Kameradurchmesser 57·45 mm.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, treten sämtliche Reflexe $hik4$ mit kleiner Schwärzung auf. Um diese Erscheinung erklären

zu können, müssen wir $u = \frac{3}{8}$ wählen, was man auch für die übrigen Wurtzitstrukturen gefunden hat.

In der Tabelle 2 habe ich die mit $u = \frac{3}{8}$ berechneten Schwärzungen angeführt. Der übliche Ausdruck

$$J \sim \frac{A^2 + B^2}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \cdot s \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2 \cos \frac{\vartheta}{2}}$$

wurde benutzt. Das Streuvermögen von Magnesium und Tellur wurde angenähert proportional den Atomnummern angenommen.

Magnesiumtellurid besitzt also Wurtzitstruktur im Gegensatz zu den analogen Verbindungen MgO, MgS, $MgSe$, welche sämtliche mit Natriumchloridstruktur kristallisieren.

Benutzt man den Wert $u = 0{\cdot}377$ statt $u = 0{\cdot}375$ $(\frac{3}{8})$, wird die Bedingung eines Koordinationsgitters genau erfüllt, und wir berechnen den Abstand $Mg - Te = 2{\cdot}76$ Å (2·73 Å entspricht $u = \frac{3}{8}$).

Tabelle 2. Berechnete Intensitäten.

Indizes	Intensität		Indizes	Intensität	
	ber.	beob.		ber.	beob.
$10\bar{1}0$	5·4	1·5	$30\bar{3}2$	2·1	2·5
0002	4·4	1·5	0006	0·3	0
$10\bar{1}1$	12·7	5	$20\bar{2}5$	1·9	2·0
$10\bar{1}2$	3·4	1	$10\bar{1}6$	0·5	0
$11\bar{2}0$	6·3	4	$21\bar{3}4$	0·6	1·25
$10\bar{1}3$	7·1	4	$22\bar{4}0$	1·3	2·0
$20\bar{2}0$	1·1	0·5	$31\bar{4}0$	0·6	0
$11\bar{2}2$	6·1	4	$22\bar{4}2$	1·7	}
$20\bar{2}1$	3·2	2	$11\bar{2}6$	1·75	} 3
0004	0·6	0	$31\bar{4}1$	1·9	}
$20\bar{2}2$	1·2	1	$30\bar{3}4$	1·1	0·75
$10\bar{1}4$	0·6	0	$31\bar{4}2$	0·9	} 3
$20\bar{2}3$	3·45	3	$21\bar{3}5$	3·3	}
$21\bar{3}0$	1·1	1·25	$20\bar{2}6$	0·4	0
$21\bar{3}1$	3·4	3	$10\bar{1}7$	1·0	1
$11\bar{2}4$	1·8	1·5	$31\bar{4}3$	3·3	2·5
$21\bar{3}2$	1·4	} 3	$40\bar{4}0$	0·3	0
$10\bar{1}5$	2·6	}	$40\bar{4}1$	1·0	1·5[1]
$20\bar{2}4$	0·4	0·5	$22\bar{4}4$	1·1	1
$30\bar{3}0$	1·7	2·5	$40\bar{4}2$	0·4	} 1
$21\bar{3}3$	4·3	4	$21\bar{3}6$	0·9	}

[1] Koinzidenz mit β-Linien.

Die Ionenradien, welche V. M. Goldschmidt aus Natriumchloridgittern gewonnen hat, sind 0·78 Å für Mg^{++} und 2·11 Å für Te^{--}, entsprechend dem Abstand $Mg - Te = 2{\cdot}89$ Å.

Im Steinsalztypus ist die Koordinationszahl 6, in der Wurtzitstruktur dagegen 4. Wie V. M. Goldschmidt gezeigt hat, ist der Übergang von einer Struktur mit höherer Koordinationszahl zu einer mit niedrigerer mit einer Verminderung des Partikelabstandes verbunden.

In dem vorliegenden Fall beträgt diese Kontraktion 4 bis 5%, dieselbe Zahl, welche bei Ammoniumfluorid gefunden wurde[1]).

Ich benutze diese Gelegenheit, um meinen Lehrer, Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt, für sein freundliches Entgegenkommen meinen besten Dank auszusprechen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass Magnesiumtellurid im Wurtzittypus kristallisiert. Die Gitterdimensionen ergaben sich zu:

$$a = 4{\cdot}52 \pm 0{\cdot}02 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}33 \pm 0{\cdot}04 \text{ Å}, \quad \frac{c}{a} = 1{\cdot}622.$$

Berechnete Dichte $= 3{\cdot}86$, $u =$ etwa $\frac{3}{8}$ und der Abstand $Mg - Te = 2{\cdot}76$ Å.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 218 (1927).

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität,
27. Mai 1927.

Über die Kristallstruktur des Quecksilberoxyds.

Von

William Zachariasen.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 6. 27.)

Künstliches Quecksilberoxyd bildet je nach Darstellungsweise ein rotes oder gelbes Pulver. Es hat schon lange Zweifel geherrscht über die Relation zwischen dem roten und dem gelben HgO, ob es sich um zwei verschiedene Modifikationen handelte oder ob der Farbenunterschied nur verschiedenem Verteilungsgrad zuzuschreiben war. Einen eindeutigen Beweis für die Identität des roten und des gelben Oxyds konnte G. R. Levi[1]) liefern. Er zeigte nämlich, dass die Röntgendiagramme vom roten und gelben HgO identisch waren. Es wurde von ihm aber nicht versucht, die Kristallstruktur aus den Pulveraufnahmen zu ermitteln.

Quecksilberoxyd kommt auch in der Natur als das rhombisch kristallisierende Mineral Montroydit von Terlingua in Texas vor. Die Montroyditkristalle sind dunkelrot durchscheinend und spalten ausgezeichnet // (0 1 0).

Kristallographisch sind diese natürlichen Kristalle von J. Moses[2]) sowie von W. F. Hillebrand und W. T. Schaller[3]) untersucht worden. Die Symmetrie wird als rhombisch-bipyramidal angeführt. Moses hat die Elemente $a:b:c = 0{\cdot}63797:1:1{\cdot}1931$ berechnet, Hillebrand und Schaller $a:b:c = 0{\cdot}6375:1:1{\cdot}1977$.

Die beiden Bestimmungen stimmen also gut überein.

Künstliches HgO ist von Des Cloizeaux[4]) und von Nordenskiöld[5]) kristallgeometrisch untersucht worden. Des Cloizeaux stellte das rote HgO durch langes Erhitzen von Quecksilber an der Luft dar. Die Symmetrie führt er als monoklin-prismatisch an. P. v. Groth[6]) erhält aus den Messungen von Des Cloizeaux die folgenden Elemente:

$$a:b:c = 0{\cdot}5970:1:0{\cdot}6367 \qquad \beta = 90^\circ\,46'.$$

1) Gazzetta Chimica Italiana **54**, 709 (1924).
2) Zeitschr. f. Krist. **39**, 1 (1904).
3) Zeitschr. f. Krist. **47**, 433 (1910).
4) Ann. Chim. Phys. (4) **20**, 201 (1870).
5) Pogg. Ann. **107**, 647 (1859).
6) Groth, Chemische Kristallographie. I. Band, S. 75.

Die Annäherung an rhombische Symmetrie ist somit stark. Benutzen wir die Werte $c:b:2a = 0{\cdot}6367:1:1{\cdot}1940$, so wird auch befriedigende Übereinstimmung mit den Messungen an dem weitaus besseren, natürlichen Material erreicht.

Bekanntlich steht das Quecksilber in kristallochemischer Hinsicht sehr nahe *Be*, *Zn* und *Cd*. Wie V. M. Goldschmidt hervorgehoben hat, sind Strukturuntersuchungen an einer möglichst grossen Anzahl einfachster Verbindungen sehr wichtig, wenn man Gesetzmässigkeiten in der Kristallochemie festzustellen versucht. Im Mineralogischen Institut der Universität Oslo habe ich deshalb nach dem Vorschlag des Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt die Kristallstruktur der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride von Beryllium, Zink, Cadmium und Quecksilber ermittelt, soweit diese Verbindungen nicht schon früher röntgenographisch untersucht waren. Die einzige Lücke dieser Reihe bildete bisher das HgO. Die Strukturermittlung dieser Verbindung war deshalb sehr erwünscht.

Es wurden Pulverdiagramme vom sowohl roten als gelben HgO aufgenommen. Wie Levi erhielten wir identische Photogramme beider Arten Oxyd. Weiter wurde von Herrn T. Barth ein Diagramm bei höherer Temperatur (etwa 100° C) aufgenommen, das ebenfalls ein identisches Interferenzbild gab[1]).

Ich versuchte zuerst die Interferenzlinien der Pulveraufnahmen in reguläre, tetragonale, hexagonale bzw. rhomboedrische, quadratische Formen einzuordnen, ohne dass es mir gelungen wäre. Die demnächst höchste Symmetrie wäre die eines rhombischen Kristalles.

Bekanntlich hat A. W. Hull[2]) zur Identifizierung von Debye-Scherrer-Aufnahmen einachsiger Kristalle eine sehr bequeme graphische Methode in Vorschlag gebracht. Für rhombische Kristalle, in denen die kristallographischen Elemente durch zwei unabhängige Grössen geregelt werden, können Hullsche Tafeln nicht ohne weiteres gezeichnet werden, da in diesem Falle drei Dimensionen notwendig sind. Ich habe deshalb folgendes Verfahren benutzt.

Die Braggsche Reflexionsbedingung lautet für rhombische Kristalle (indem die Ordnung der Reflexion in die Millerschen Indizes eingeht):

$$\lambda = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \cdot \sin\frac{\vartheta}{2}.$$

1) Als Ausgangsmaterial diente gelbes HgO, das aber bei dieser Temperatur tiefrot gefärbt war.

2) Phys. Rev. **17**, 571 (1921).

Wir werden nun die Reflexe betrachten, welche von Pinakoiden und von Prismen stammen, also von Flächen mit Indizes $h00$, $0k0$, $00l$, $hk0$, $h0l$ und $0kl$. Ist beispielsweise $l=0$, geht die obige Gleichung in

$$\lambda = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2}} \cdot \sin\frac{\vartheta}{2} \quad \text{über.}$$

Entsprechend dem Verfahren von Hull erhalten wir:

$$\log\sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{b}k\right)^2} = \log\sin\frac{\vartheta}{2} + \text{eine Konstante.}$$

Wir können nun Hull-Tafeln für die Reflexe $hk0$ konstruieren (diese gelten natürlich durch Vertauschung der Achsen auch für die Reflexe $h0l$ und $0kl$).

Es ist einleuchtend, dass von sämtlichen in den Pulveraufnahmen beobachteten Interferenzlinien ein grosser Prozentteil aus Pinakoiden und Prismen herrühren wird. Tragen wir deshalb die beobachteten $\log\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte auf einem verschiebbaren Massstabe ein, muss eine Reihe dieser Werte an verschiedenen Stellen der Tafel passen, entsprechend den Werten $\frac{a}{b}$, $\frac{a}{c}$, $\frac{b}{a}$, $\frac{b}{c}$, $\frac{c}{a}$ und $\frac{c}{b}$. Nachdem ein System von drei Konstanten gefunden ist, welche die Reflexionen der Prismen und Pinakoide indizieren lassen, wird versucht, die Reflexionen pyramidaler Flächen durch dieselbe quadratische Form darzustellen.

Es gelang mir, nach diesem Verfahren die *HgO*-Aufnahmen sehr befriedigend zu indizieren. Im allgemeinen muss die obige Methode aber einen hohen Grad von Willkür besitzen, und darf deshalb nur mit äusserster Vorsicht benutzt werden.

Mittels Aufnahmen mit Steinsalz als Vergleichssubstanz erhielt ich für *HgO* die folgenden Zahlen:

$$\boldsymbol{a = 3.296}\ \text{Å} \qquad \boldsymbol{b = 3.513}\ \text{Å} \qquad \boldsymbol{c = 5.504}\ \text{Å}.$$

Die Fehlergenzen übersteigen nicht 0·006 Å. Schreiben wir $b:c:2a$, erhalten wir **0·638 : 1 : 1·198** in bester Übereinstimmung mit den kristallographisch gemessenen Werten: 0·63797 : 1 : 1·193, 0·6367 : 1 : 1·1940 und 0·6375 : 1 : 1·1977.

Für die Dichte des *HgO* werden in der Literatur folgende Werte angeführt: Schröder[1]) 11·00 bis 11·29, Playfair und Joule[2]) 11·344.

[1]) Pogg. Ann. Jubelband 452 (1874).

[2]) Mem. Chem. Soc. London 3, 84. Ref. Groth, Chem. Kristallographie, I. Bd., S. 75.

Diese Zahlen entsprechen zwei Molekülen *HgO* in der Elementarzelle. Umgekehrt berechnen wir die Dichte 11·22.

Tabelle 1. Linienverzeichnis einer Pulveraufnahme von Quecksilberoxyd.

$2d$	$\frac{\vartheta}{2}$ $K = 0{\cdot}20^{\circ}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	Indizes	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Intensität beobachtet
36·1	17·21	0·0876	β 0 1 1	0·0883	0·75
37·8	18·05	0·0960	β 1 0 1	0·0977	0·75
39·0	18·65	0·1023	β 0 0 2	0·1023	0·5
39·95	19·12	0·1073	0 1 1	0·1074	3·5
41·8	20·14	0·1185	1 0 1	0·1188	3·5
42·95	20·72	0·1252	0 0 2	0·1244	2·5
44·5	21·48	0·1341	β 1 1 0	0·1340	0·75
49·4	23·82	0·1630	1 1 0	0·1630	3·5
59·9	29·04	0·2356	β 1 1 2	0·2363	1
62·0	30·09	0·2514	β 0 2 0	0·2510	0·5
66·6	32·38	0·2868	1 1 2	0·2874	5
69·0	33·57	0·3058	0 2 0	0·3052	1
74·05	36·08	0·3469	2 0 0, β 1 2 1	0·3468, 0·3479	2
75·0	36·55	0·3547	0 1 3	0·3562	2
76·4	37·25	0·3664	1 0 3	0·3666	2
77·25	37·68	0·3736	β 2 1 1	0·3735	0·5
79·0	38·54	0·3882	β 2 0 2	0·3875	0·75
81·2	39·64	0·4070	β 0 0 4	0·4092	0·25
83·1	40·58	0·4231	1 2 1	0·4230	3·5
83·9	40·98	0·4302	0 2 2	0·4296	2
86·8	42·42	0·4549	2 1 1	0·4542	3
88·8	43·42	0·4725	2 0 2	0·4712	2
91·6	44·81	0·4967	0 0 4	0·4976	1·5
97·0	47·50	0·5436	β 2 2 0, β 1 1 4	0·5433	0·75
98·2	48·10	0·5540	β 1 2 3	0·5525	0·5
101·2	49·59	0·5797	β 2 1 3	0·5781	0·75
102·6	50·29	0·5918	β 0 3 1	0·5903	0·5
108·4	53·17	0·6407	β 2 2 2, β 1 3 0	0·6385	0·5
110·5	54·21	0·6580	2 2 0, 1 1 4	0·6520, 0·6606	2·5
112·3	55·11	0·6729	1 2 3	0·6718	1·75
116·1	57·00	0·7034	2 1 3, β 3 1 0	0·7030, 0·7044	2·5
118·0	57·94	0·7181	0 3 1	0·7178	1·5
120·6	59·24	0·7383	β 1 3 2	0·7383	0·75
125·8	61·82	0·7769	2 2 2, 1 3 0	0·7764, 0·7734	4

$FeK\alpha = 1{\cdot}934$ Å Kameradurchmesser 57·60 mm

$a = 3{\cdot}28$ Å $b = 3{\cdot}50$ Å $c = 5{\cdot}48$ Å

Die Angabe von Des Cloizeaux über die monoklin-prismatische Symmetrie der künstlichen *HgO*-Kristalle scheint nicht richtig zu sein. Die Interferenzlinien der Pulveraufnahmen sind so ausserordentlich scharf (ohne jede Andeutung von Aufspaltung wegen Pseudosymmetrie), dass die rhombische Symmetrie als festgestellt angesehen werden kann.

Betrachten wir die beobachteten Reflexe, so ist ersichtlich, dass nur solche Indexkombinationen vorhanden sind, welche einem körperzentrierten Gitter entsprechen.

Da die Reflexionsintensitäten wegen der grossen Elektronenzahl der *Hg*-Atome fast nur von den Positionen dieser Atome geregelt werden, muss das Metallgitter (genau oder jedenfalls mit grosser Annäherung) körperzentriert sein.

Tabelle 2. Quecksilberoxyd + Steinsalz.

$2d-s$	Indizes		$\frac{\vartheta}{2}$ rohe Winkel	$\frac{\vartheta}{2}$ *NaCl* theor.	*K*	*HgO*		
						$\frac{\vartheta}{2}$ korrigiert	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	
	Steinsalz	*HgO*					gefunden	berechnet
38·9		0 1 1	19·34		0·35	18·99	0·1059	0·1067
40·9	2 0 0	(1 0 1)	20·44	20·10				
41·8		0 0 2	20·89		0·33	20·56	0·1233	0·1235
48·2		1 1 0	23·97		0·26	23·71	0·1616	0·1619
58·9	2 2 0		29·29	29·08				
65·35		1 1 2	32·51		0·21	32·30	0·2855	0·2854
67·5		0 2 0	33·57		0·20	33·37	0·3025	0·3030
72·65		2 0 0	36·14		0·20	35·94	0·3445	0·3444
73·85	2 2 2	(0 1 3)	36·73	36·53				
74·9		1 0 3	37·25		0·20	37·05	0·3631	0·3639
81·65		1 2 1	40·61		0·22	40·39	0·4199	0·4200
82·35		0 2 2	40·96		0·22	40·74	0·4259	0·4265
85·25		2 1 1	42·41		0·23	42·18	0·4509	0·4511
87·25		2 0 2	43·40		0·23	43·17	0·4680	0·4679
87·8	4 0 0		43·67	43·42				
90·3		0 0 4	44·91		0·24	44·67	0·4943	0·4939
101·45	4 2 0		50·47	50·21				
109·2		{2 2 0 / 1 1 4}	54·31		0·30	54·01	0·6547	{0·6474 / 0·6558}
110·8		1 2 3	55·11		0·31	54·80	0·6677	0·6669
114·4		2 1 3	56·90		0·32	56·58	0·6966	0·6980
115·9	4 2 2	(0 3 1)	57·65	57·33				

$FeK\alpha = 1{\cdot}934$ Å Effektiver Kameradurchmesser 57·60 mm

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}08610\, h^2 + 0{\cdot}07576\, k^2 + 0{\cdot}03087\, l^2$$

$a = 3{\cdot}296$ Å $b = 3{\cdot}513$ Å $c = 5{\cdot}504$ Å.

Die Symmetrie wird als holoedrisch angeführt, weshalb die möglichen Raumgruppen der Klasse V_h^n angehören.

Wir setzen voraus, dass sowohl die beiden Metallatome wie die beiden Sauerstoffatome strukturell gleichwertig sind.

Körperzentrierte Anordnung der *Hg*-Atome können wir aus den Raumgruppen V_h^2, V_h^{12}, V_h^{13} und V_h^{25} ableiten. Die zweizähligen Lagen von V_h^2, V_h^{12} und V_h^{25} sind aber identisch, und da die Positionen der

Raumgruppe V_h^{25} Spezialfälle von denen der Raumgruppe V_h^{13} sind, erübrigt sich nur diese letzte Raumgruppe.

Die zweizähligen Punktlagen sind:

$$\text{a)}\ (0\,0\,u)\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\bar{u}) \qquad \text{b)}\ (0\,\tfrac{1}{2}\,u)\ (\tfrac{1}{2}\,0\,\bar{u}),$$

wobei der Parameter für die *Hg*-Atome sehr nahe $\frac{1}{4}$ ist.

Wir erhalten demnach die folgenden zwei Strukturmöglichkeiten:

$$\text{I.}\ Hg\ (0\,0\,\tfrac{1}{4})\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}) \qquad O\ (0\,\tfrac{1}{2}\,v)\ (\tfrac{1}{2}\,0\,\bar{v})$$

$$\text{II.}\ Hg\ (0\,0\,\tfrac{1}{4})\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}) \qquad O\ (0\,0\,v)\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\bar{v}).$$

Eine einfache Überlegung ergibt, dass der Parameter v der Sauerstoffatome sowohl in Anordnung I wie in Anordnung II innerhalb sehr enger Grenzen liegen muss, um plausible Abstände *Hg* bis *O* zu erhalten. Wir finden auf diese Weise $v =$ etwa 0 für Anordnung I und $v =$ etwa $\frac{3}{4}$ für Anordnung II.

Die gefundene Elementarzelle des Quecksilberoxyds zeigt Analogie zur tetragonalen Symmetrie, wobei die c-Achse nach der von mir gewählten Aufstellung der tetragonalen Achse entspricht. Die Angabe von A. J. Moses über die vorzügliche Spaltbarkeit der Montroyditkristalle parallel (0 1 0) (nach seiner Aufstellung) entspricht dann einer guten Spaltbarkeit nach der pseudo-tetragonalen Basisfläche.

Bekanntlich kristallisieren *SnO*, *PbO* sowie nach Untersuchungen von G. R. Levi und C. Fontana[1]) *PdO* tetragonal. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle *RO* und die Metallatome bilden mit grosser Annäherung ein körperzentriertes Gitter, derart, dass diese wirklich tetragonale Struktur und die pseudotetragonale Struktur des *HgO* als verwandt angesehen werden können.

Das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ ist für *SnO* 1·265, für *PbO* 1·267 und für *PdO* 1·754. Für *HgO* finden wir 1·670 und 1·567 entsprechend $\frac{c}{a}$ und $\frac{c}{b}$.

Die Lagen der Sauerstoffatome in der *SnO*-Struktur können wir noch nicht als eindeutig festgelegt ansehen. Zwei verschiedene Anordnungen dieser Atome sind in Vorschlag gebracht, nämlich von Dickinson und Friauf[2]) und von Levi und Natta[3]). Die Positionen von Dickinson und Friauf sind *Pb* $(0\,\tfrac{1}{2}\,u)\ (\tfrac{1}{2}\,0\,\bar{u})$, *O* $(0\,0\,0)\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0)$ mit $u = 0{\cdot}24$. Verlegen wir das Origo und wählen wir $u = \frac{1}{4}$, erhalten wir:

$$Pb\ (0\,0\,\tfrac{1}{4})\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}) \qquad O\ (0\,\tfrac{1}{2}\,0)\ (\tfrac{1}{2}\,0\,0).$$

---

1) Gazzetta Chimica Italiana **56**, 6 (1926).
2) Journ. Amer. Chem. Soc. **46** 2457 (1924).
3) „Il Nuovo Cimento" N. S. III, Nr. **3** (1926).

In ähnlicher Weise erhalten wir aus den Daten von Levi und Natta die folgenden Positionen:

$$Pb\ (0\,0\,\tfrac{1}{4})\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}) \qquad O\ (0\,0\,\tfrac{3}{4})\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}).$$

Dickinsons und Friaufs Struktur von PbO entspricht also der Anordnung I, Levis und Nattas Struktur der Anordnung II.

Es ist einleuchtend, dass eine Entscheidung zwischen den Anordnungen I und II nur mittels sehr genauer Intensitätsmessungen durchgeführt werden kann wegen des kleinen Streuvermögens der Sauerstoffatome.

In der Tabelle 3 habe ich die Intensitäten für die folgenden Fälle berechnet:

A. $Hg\ (0\,0\,\tfrac{1}{4})\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4})$ O-Atome nicht berücksichtigt
B. $Hg\ (0\,0\,\tfrac{1}{4})\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4})$ $O\ (0\,\tfrac{1}{2}\,0)\ (\tfrac{1}{2}\,0\,0)$
C. $Hg\ (0\,0\,\tfrac{1}{4})\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4})$ $O\ (0\,0\,\tfrac{3}{4})\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4})$.

Tabelle 3. Berechnete Intensitäten.

Indizes	A	B	C	Intensität beobachtet
011	6·4	7·0	6·0	3·5
101	5·6	6·2	5·4	3·5
002	2·6	2·2	4·0	2
110	4·0	3·3	5·9	3
112	3·8	5·2	5·7	5
020	1·0	1·2	1·4	1
200	0·9	1·1	1·2	2[1]
013	1·6	1·6	1·4	2
103	1·6	1·6	1·4	2
121	2·6	2·7	2·4	3·5
022	1·2	1·1	2·0	2
211	2·4	2·6	2·3	3
202	1·2	1·0	1·8	2
004	0·6	0·7	0·8	1·5
220	1·2	1·5	1·7	} 2·5
114	2·2	1·8	3·3	}
123	2·4	2·6	2·3	1·75
213	2·4	2·6	2·3	2·5[1]
031	1·2	1·3	1·1	1·5
222	2·8	2·2	4·1	} 4
130	1·4	1·1	2·0	}

Der übliche Ausdruck:

$$J \sim \frac{A^2 + B^2}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \cdot s \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2 \cos \frac{\vartheta}{2}}$$

wurde benutzt.

[1]) Koinzidenz mit β-Linien.

Das Streuvermögen von Hg und O habe ich proportional 8 und 1 gesetzt.

Obwohl die beobachteten Intensitäten der Reflexe 1 1 0 und 1 1 2 zugunsten der Anordnung I sprechen, sind wir nicht imstande, zwischen den beiden Anordnungen eine sichere Entscheidung treffen zu können.

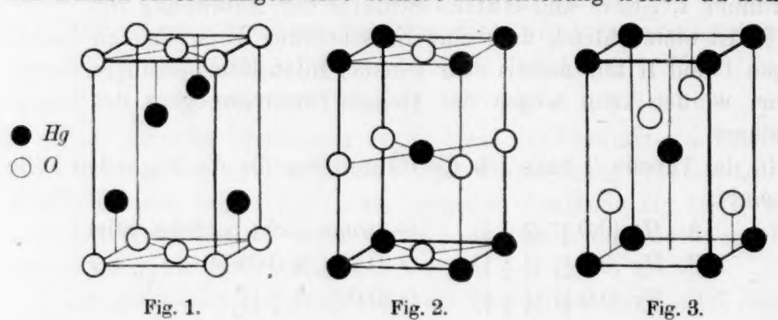


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Die Figuren 1 und 2 zeigen die beiden Strukturmöglichkeiten. Wie ersichtlich ist, führt die Anordnung I zu einem Schichtengitter und zwar im Sinne V. M. Goldschmidts zu einem Antischichtengitter, indem die Metallatome als besonders polarisierbare Bestandteile des Kristalls zu beiden Seiten des Sauerstoffnetzes angeordnet sind. Die Anordnung II kann, wie Levi und Natta[1]) gezeigt haben, als eine Variante der Steinssalzstruktur aufgefasst werden.

Der kleinste Abstand Metallsauerstoff würde in der Anordnung I 2·15 Å betragen, in der Anordnung II 2·41 Å.

Falls wir die holoedrische Symmetrie der Kristalle aufgeben wollen, so können wir aus den Raumgruppen C_{2v}^{7}, C_{2v}^{10} und C_{2v}^{20} noch eine Strukturmöglichkeit erhalten. C_{2v}^{10} und C_{2v}^{20} sind Spezialfälle von C_{2v}^{7}. Die zweizähligen Positionen dieser Raumgruppe sind: $(0\,u\,v)$ $(\frac{1}{2}\,\bar{u}\,v+\frac{1}{2})$. Wegen der (genauen oder angenäherten) körperzentrierten Anordnung der Metallatome müssen wir fordern u_{Hg} = etwa $\frac{1}{4}$. Wir erhalten demnach durch Verlegung des Origo:

$$Hg\ (0\,0\,0)\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) \qquad O\ (0,\ u-\tfrac{1}{4},\ v)\ (\tfrac{1}{2},\ -u-\tfrac{1}{4},\ v+\tfrac{1}{2}).$$

Um plausible Abstände Metall bis Sauerstoff zu erhalten, müssen wir weiter u_o = etwa $\frac{3}{4}$ und v_o = etwa $\frac{1}{4}$ annehmen, derart, dass wir die folgenden Koordinaten erhalten:

$$Hg\ (0\,0\,0)\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}) \qquad O\ (0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4})\ (\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{3}{4}).$$

Die so erhaltene Struktur kann als eine Variante der Zinkblendeanordnung aufgefasst werden. Die Intensitäten, welche wir aus dieser

[1]) Loc. cit.

zinkblendeähnlichen Struktur berechnen, unterscheiden sich nur um 1 bis 2% von denen in der Tabelle 3, Fall B angeführten. Der Abstand Metall—Sauerstoff würde in dieser Anordnung 2·15 Å betragen. Fig. 3 zeigt diese Struktur.

Es muss bemerkt werden, dass diese zinkblendeähnliche Anordnung recht plausibel scheint, da die meisten mit den HgO kristallochemisch verwandten Verbindungen im Zinkblendetypus kristallisieren. Ausserdem erfüllt das HgO sämtliche Vorbedingungen für das Auftreten des Zinkblendegitters[1]).

Gegen eine derartige Verwandtschaft mit den Zinkblendegittern spricht aber die Erscheinung, dass die Ausbildung der HgO-Kristalle keine Beziehung zu den Kristallen von Zinkblende erkennen lässt.

Zusammenfassend müssen wir sagen, dass es uns nicht gelungen ist, eine vollständige Strukturbestimmung des HgO durchzuführen. Wir haben aber die Gitterdimensionen sowie die Positionen der Metallatome bestimmen können.

Ich benutze diese Gelegenheit, um meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt, auf dessen Veranlassung die vorliegende Untersuchung in Angriff genommen wurde, meinen besten Dank auszusprechen. Den Herren cand. real. T. Barth und cand. mag. E. Broch bin ich für die Aufnahme der Röntgenfilme ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Die Kristallstruktur des rhombisch kristallisierenden Quecksilberoxyds wurde durch Pulveraufnahmen ermittelt. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle HgO und besitzt die folgenden Dimensionen:

$$a = 3{\cdot}296 \text{ Å} \qquad b = 3{\cdot}513 \text{ Å} \qquad c = 5{\cdot}504 \text{ Å}.$$

Die Fehlergenzen übersteigen nicht 0·006 Å.

Die berechnete Dichte beträgt 11·22.

Die Hg-Atome bilden ein körperzentriertes Gitter. Für die Anordnung der Sauerstoffatome kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht, zwischen denen aber wegen des kleinen Streuvermögens der Sauerstoffatome keine Entscheidung getroffen werden kann.

Das Ergebnis von G. R. Levi über die kristallographische Identität vom roten und gelben HgO wird bestätigt.

---

[1]) Vgl. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII. Oslo 1927.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

13. Juni 927.

Über die Geschwindigkeit gekoppelter Reaktionen.

Von

J. A. Christiansen.

(Eingegangen am 27. 6. 27.)

§ 1. Es ist wohlbekannt, dass der Reaktionsmechanismus vieler wenn nicht der meisten chemischen Reaktionen mit Hilfe von mehreren miteinander gekoppelten Elementarreaktionen beschrieben werden muss, und dass infolgedessen die Geschwindigkeitsgleichungen oft ziemlich kompliziert sind. Als Beispiele von der neueren Literatur konnte man z. B. die Arbeiten von M. Bodenstein und Mitarbeitern, Spitalsky und vielen anderen zitieren.

Bei der theoretischen Behandlung hat man sich etwa der folgenden Betrachtungen bedient: Die Umwandlung der Ausgangsstoffe A in die Endstoffe B geschieht über eine Reihe von Zwischenprodukten, die in der betreffenden Mischung instabil (kurzlebig) sind. Man sucht „die Geschwindigkeit der Reaktion $A \rightarrow B$“[1]) und setzt dabei (oft implicite) voraus, dass die Anzahl der Systeme A, die pro Zeiteinheit verschwinden, gleich der Anzahl vom System B ist, die pro Zeiteinheit gebildet werden. Man nimmt also an, dass keine Anhäufung an Zwischenprodukten stattfindet und ist mit Hilfe von dieser Annahme dazu imstande die unbekannten Konzentrationen der Zwischenprodukte zu eliminieren. Ausserdem wird gewöhnlich die Annahme gebraucht, dass man Reaktionen zwischen zwei kurzlebigen Molekeln vernachlässigen kann[2]).

Obwohl man kaum im allgemeinen an der Zulässigkeit dieses Verfahrens zweifelt, wird doch bisweilen Zweifel an der Richtigkeit desselben geäussert[3]) und in der Tat konnte man auch fragen, ob nicht in gewissen Fällen die Einstellungszeit dieses stationären Zustandes so gross sein konnte, dass die Reaktion abgelaufen wäre bevor sie erreicht ist.

---

[1]) A und B sollen bzw. die linke und die rechte Seite der stökiometrischen Gleichung bedeuten, z. B. $H_2O_2 + 2H^+ + 2J \rightarrow 2H_2O + J_2$.

[2]) Wenn die Möglichkeit einer „Kettenreaktion“ vorliegt, muss man mit dieser Annahme vorsichtig sein, siehe N. Thon, Fortschritte der Chemie, Physik und physik. Chemie Bd. 18, Heft 11, S. 33 (1926). (Anm. bei der Korr.)

[3]) Siehe die Abhandlung von M. Bodenstein über denselben Gegenstand. Ann. d. Physik 82, 836 (1927). (Anm. bei der Korr.)

Hierzu kann man bemerken, dass man in der Lehre der Radioaktivität ein ganz ähnliches Problem trifft. Ist eine Reihe von auseinander entstehender, radioaktiven Substanzen A, a, $b \ldots B$ gegeben, dann können a, $b \ldots$ immer in „Gleichgewicht“ miteinander kommen, wenn die Halbwertzeit von A gross ist den Halbwertzeiten von a, $b \ldots$ gegenüber. Hat aber andererseits einer der Stoffe z. B. c eine Halbwertzeit von derselben Grössenordnung wie A, so kann er niemals mit A in Gleichgewicht gelangen, weil die Muttersubstanz A verschwunden ist, ehe das Gleichgewicht eingestellt ist.

Im Falle einer chemischen Reaktion ist die Sachlage insofern etwas komplizierter, als wir hier mit Reaktionen nach zwei Richtungen rechnen müssen. Das Ergebnis wird aber prinzipiell dasselbe; wenn nur die Zwischenprodukte a, $b \ldots$ in der betreffenden Lösung kurzlebig in Vergleich mit der Ausgangszubstanz sind, ist es immer zulässig mit der Einstellung eines stationären Zustandes zu rechnen.

Wir werden an einem einfachen Beispiel die Geschwindigkeit der Einstellung berechnen[1]).

Gegeben sei eine Reaktion $A \rightarrow B$, die über ein Zwischenstadium a verläuft nach dem Schema

a ———
$1 \uparrow \quad \downarrow -1 \quad 2$
A ——— $\downarrow$
B ———

oder $\quad (A) \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} (a) \overset{2}{\longrightarrow} (B)$

Als Beispiel können wir die Reaktion

$$H_2O_2 + J^- \rightleftarrows (JO^-) + H_2O \rightarrow JO^- + H_2O$$

wählen, wo (JO^-) ein instabiles JO^- bedeutet[2]).

Die Konzentration an J^- und dem instabilen (JO^-) nennen wir bzw. x und y.

Dann ist
$$\frac{dy}{dt} = x w_1 - y(w_{-1} + w_2) \tag{1}$$
wo w_i die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde des Eintretens der $i$ten Reaktion ist.

Wenn wir uns jetzt denken, dass die Konzentrationen an stabilen Molekeln bei passender Zuführung und Wegnehmen von Stoff während der betrachteten Zeit konstant gehalten wird, dann sind x, w_1, w_{-1} und w_2 konstant und (1) gibt bei Integration

---

[1]) Eine ähnliche Berechnung findet sich z. B. bei R. H. Fowler und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A **113**, 570 (1927).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 444 (1925).

$$y = \frac{x w_1}{w_{-1} + w_2} \left(1 - e^{-(w_{-1} + w_2)t}\right)$$

oder
$$\frac{y}{y_\infty} = 1 - e^{-(w_{-1} + w_2)t}.$$

Im stationären Zustand wird die Geschwindigkeit der Reaktion $A \rightarrow B$, $v = y_\infty \cdot w_2 = x \cdot w_1 \frac{w_2}{w_{-1} + w_2}$.

Die Halbwertzeit der Einstellung des stationären Zustandes ($y = y_\infty$) ist also ganz wie in der Radioaktivität von der Grössenordnung der Lebensdauer $\frac{1}{w_{-1} + w_2}$ des instabilen Zwischenproduktes und wenn diese klein verglichen mit der Lebensdauer w_1 der Moleküle A ist, ist es also zulässig mit einem stationären Zustand während der Reaktion zu rechnen.

Für eine Reihe von Reaktionen

$$A \leftrightarrows a \leftrightarrows b \leftrightarrows c \rightarrow B$$

können wir daher schliessen, dass der stationäre Zustand sich immer einstellen kann, wenn die instabilen Molekeln, die den Systemen a, b und c anhören[1]), Lebensdauer haben, die kurz im Vergleich mit der Halbwertszeit der Umwandlung sind. Wenn aber diese Bedingung nicht erfüllt ist, so dass z. B. c eine mit A zu vergleichende Umwandlungszeit hat, dann können wir die Methode nicht gebrauchen. Prinzipiell bedeutet das aber keine Schwierigkeit: Wenn c eine mit A zu vergleichende Umwandlungszeit hat, muss er ebenso wie A analytisch fassbar sein, und wir brauchen daher nicht die Konzentration von c aus unseren Gleichungen zu eliminieren.

Man kann also sagen, dass die besprochene Methode immer anwendbar ist.

§ 2. Mit Hilfe der oben besprochenen Methode werden wir jetzt versuchen die Geschwindigkeit einer Reaktion, die nach dem Schema

$$(A) \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} (a) \underset{-2}{\overset{2}{\rightleftarrows}} (b) \underset{-4}{\overset{4}{\rightleftarrows}} (c) \overset{5}{\longrightarrow} (B)$$

verläuft, zu berechnen. A und B bedeuten hier Molekeln, die einander stökiometrisch äquivalent sind, und a, b, c bei den Elementarreaktionen 1, 2, 3 gebildete in der betrachteten Lösung instabile Molekeln. Wie oben bemerkt ist es gewöhnlich berechtigt anzunehmen, dass die instabilen

---

[1]) Wie oben gesagt, enthält jede der Systeme a, b, c eine und nur eine Molekel, die in der betrachteten Lösung instabil ist.

Molekeln nur mit stabilen Molekeln reagieren oder genauer gesprochen, die Wahrscheinlichkeit, dass eine instabile Molekel mit einer anderen instabilen Molekel reagiert, kann vernachlässigt werden gegen die entsprechende Wahrscheinlichkeit für Reaktion zwischen einer instabilen und einer (oder mehreren) stabilen Molekeln.

Um ein bestimmtes Beispiel zu haben, können wir z. B. an die erwähnte Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff denken, die wir nach früheren Forschern[1]) in die folgenden Zwischenstufen zerlegen:

$$H_2O_2 + J^- \rightleftarrows H_2O + JO^- \qquad (\pm 1)$$
$$JO^- + H_2O \rightleftarrows HJO + OH^- \qquad (\pm 2)$$
$$HJO + J^- \rightleftarrows J_2 + OH^- \qquad (\pm 4)$$
$$J_2 + J^- \rightarrow J_3^- \qquad (+ 5)$$

Wir fragen also: Wie viele vollständige Umwandlungen $A \rightarrow B$ werden pro Zeiteinheit stattfinden, wenn vorausgesetzt wird, dass keine positive oder negative Anhäufung an Zwischenprodukten (a, b, c) stattfindet?

Wenn w_i die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde für das Eintreten der $i$ten Reaktion und C_j die Konzentration an Molekeln der Sorte j, müssen offenbar folgende Bedingungsgleichungen erfüllt sein

$$\left.\begin{aligned} C_A \cdot w \; - C_a(w_{-1} + w_2) + C_b \cdot w_{-2} &= 0 \\ C_a \cdot w_2 - C_b(w_{-2} + w_4) + C_c \cdot w_{-4} &= 0 \\ C_b \cdot w_3 - C_c(w_{-4} + w_5) \qquad\qquad &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

und endlich ist die gesuchte Geschwindigkeit

$$v_{A \rightarrow B} = C_c \cdot w_5$$

Bei sukzessiver Elimination von C_c, C_b und C_a und Einführung von den relativen Wahrscheinlichkeiten P_i mit den Definitiongleichungen

$$\left.\begin{aligned} P_{-1} &= \frac{w_{-1}}{w_{-1} + w_2}, \quad & P_2 &= \frac{w_2}{w_{-1} + w_2} \\ P_{-2} &= \frac{w_{-2}}{w_{-2} + w_4}, \quad & P_4 &= \frac{w_4}{w_{-2} + w_4} \\ P_{-4} &= \frac{w_{-4}}{w_{-4} + w_5}, \quad & P_5 &= \frac{w_5}{w_{-4} + w_5} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

findet man

$$v_{A \rightarrow B} = C_A \cdot w_1 \frac{P_2 P_4 P_5}{1 - P_2 P_{-2} - P_4 P_{-4}} = \frac{C_A w_1}{N} \cdot P_2 P_4 P_5. \qquad (4)$$

---

[1]) Literatur siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 433 (1925).

Wichtig ist in dieser Gleichung das Auftreten des Nenners $1 - P_2 P_{-2} - P_4 P_{-4}$. Man fühlt sich nämlich versucht zu sagen, dass die Geschwindigkeit einfach gleich der Geschwindigkeit der primären Reaktion 1 $(C_A . w_1)$ multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktionen 2, 4, 5 der Reihe nach durchgelaufen werden. Das wäre richtig, wenn nur der Reaktionsweg $A\ a\ b\ c\ B$ möglich wäre. So ist es ja aber nicht, sondern viele anderen Reaktionswege sind mit dem vorausgesetzten Schema verträglich, z. B. $A\ a\ b\ a\ b\ c\ B$ und $A\ a\ b\ c\ b\ a\ b\ c\ A$ usw. und wir verstehen daher, dass die stationäre Geschwindigkeit immer grösser als $C_A\ w_1\ P_2 P_4 P_5$ sein muss. Dementsprechend ist es leicht nachzuweisen, dass der Nenner $N = 1 - P_2 P_{-2} - P_4 P_{-4}$ einerseits immer positiv sein muss weil er in eine Summe von positiven Gliedern verwandelt werden kann, aber andererseits, da alle P_i positiv sind, immer kleiner als 1 sein muss, also $0 \leq N \leq 1$.

In einer Abhandlung[1]) habe ich selbst den Fehler gemacht, dass ich die Geschwindigkeit mit Hilfe des Ausdrucks $C_A\ w_1\ P_2 P_4 P_5$ berechnet habe. Dabei sind einige der Resultate entstellt, insbesondere sollte in der Gleichung (11) das Glied $\frac{k_{-2}}{k_4}$ nicht auftreten, und die Kurve Fig. 1 sollte dann genau im Nullpunkt des Koordinatensystems anfangen. Die Herren R. S. Livingston und E. A. Guggenheim waren so freundlich mich auf diesen Fehler aufmerksam zu machen, wofür ich ihnen auch hier danke.

In entsprechender Weise kann man die Geschwindigkeit $(v_{B \to A})$ der Reaktion

$$(B) \underset{5}{\overset{-5}{\rightleftarrows}} (c) \underset{4}{\overset{-4}{\rightleftarrows}} (b) \underset{2}{\overset{-2}{\rightleftarrows}} (a) \overset{-1}{\longrightarrow} (A)$$

berechnen und findet dabei

$$v_{B \to A} = C_B \cdot w_{-5} \cdot \frac{P_{-4} P_{-2} P_{-1}}{N}.$$

Mit Rücksicht auf (3) ist nun

$$\frac{P_2 P_4 P_5}{P_{-4} P_{-2} P_{-1}} = \frac{w_2 w_4 w_5}{w_{-4} w_{-2} w_{-1}}.$$

Die messbare Geschwindigkeit der Reaktion wird

$$v = v_{A \to B} - v_{B \to A} = C_A \cdot w \frac{P_2 P_4 P_5}{N} \left(1 - \frac{C_B\ w_{-5} w_{-4} w_{-2} w_{-1}}{C_A\ w_1 w_2 w_4 w_5}\right) \quad (5)$$

und die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{w_{-1}}{w_1} \frac{w_{-2}}{w_2} \frac{w_{-4}}{w_4} \frac{w_{-5}}{w_4} = 1.$$

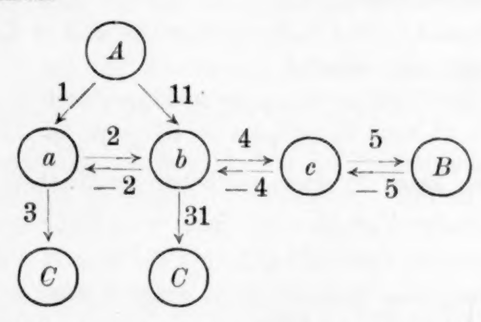
---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 448 (1925).

Diese wird immer identisch mit der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung, wenn man mit Brönsted annimmt, dass die Reaktionswahrscheinlichkeit proportional dem Produkt der Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Molekeln und ein Divisor f_x der den beiden reziproken Reaktionen gemeinsam ist.

§ 3. Wie oben gesagt sind die in meiner oben erwähnten Notiz gegebenen Ausdrücke dadurch entstellt, dass ich den Ausdruck $v = C_A w_1 P_2 P_4 \ldots$ statt (4) gebraucht habe.

Um diesen Fehler zu berichtigen und ein Beispiel für die Anwendung der Methode auf einen komplizierten Fall zu geben, möchte ich hier die Geschwindigkeit für eine Reaktion mit dem folgenden Schema berechnen:



Wie man sieht, entspricht dies den J^--, J_2-, H_2O_2- und Br^--, Br_2-, H_2O_2-Reaktionen, von denen jene von Abel und früheren Forschern, und diese von Livingston und Bray sehr eingehend untersucht sind[1]). Die Reaktionen 1 und 11, 3 und 31 entsprechen bzw. den Reaktionen

$$J^- + H_2O_2 \rightarrow JO^- + H_2O \qquad (+1)$$
$$J^- + H^+ + H_2O_2 \rightarrow HJO + H_2O \qquad (+11)$$

$$JO^- + H_2O_2 \rightarrow J^- + O_2 + H_2O \qquad (+3)$$
$$HJO + H_2O_2 \rightarrow H^+ + J^- + O_2 + H_2O \qquad (+31).$$

Wir haben: $v_3 = C_a w_3$, $v_{31} = C_b w_{31}$, und die Bedingungsgleichungen

$$C_A w_1 - C_a(w_2 + w_3)\, C_b w_{-2} = 0$$
$$C_A w_{11} + C_A w_2 - C_b(w_{-2} + w_{31} + w_4) + C_c w_{-4} = 0$$
$$C_b w_4 - C_c(w_{-4} + w_5) + C_B w_{-5} = 0.$$

[1]) Wm. C. Bray und Robert S. Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1260 (1923); Livingston und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2048 (1923); R. S. Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 53 (1926).

Hieraus findet man durch Elimination von C_a, C_b und C_c, indem $N = 1 - P_2 P_{-2} - P_4 P_{-4}$

$$N(v_3 + v_{31}) = C_A w_1 (P_3 (1 - P_4 P_{-4}) + P_2 P_{31}) \\ + (P_{31} + P_{-2} P_3)(C_A w_{11} + C_B w_{-5} P_{-4}). \tag{7}$$

In unserem Beispiel entspricht offenbar $v_3 + v_{31}$ der Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung. Die Anhäufung an titrierbarer Halogen ($JO^- + HJO + J_2 + J_3^-$) muss dann $C_A(w_1 + w_{11}) - (v_3 + v_{31})$ sein. Wir finden

$$[C_A(w_1 + w_{11}) - (v_3 + v_{31})] \cdot N \\ = C_A w_1 P_2 P_4 P_5 + C_A w_{11} P_4 P_5 - C_B w_{-5} P_{-4}(P_{31} + P_{-2} P_3) \tag{8}$$

indem wir erinnern, dass

$$P_2 + P_3 = 1, \quad P_{-2} + P_{31} + P_4 = 1, \quad P_{-4} + P_5 = 1. \tag{9}$$

Hieraus ergibt sich nämlich

$$N = 1 - P_2 P_{-2} - P_4 P_{-4} = P_2 P_4 P_5 + P_3(1 - P_4 P_{-4}) + P_2 P_{31}$$

und auch $$N = P_4 P_5 + P_{31} + P_{-2} P_3.$$

Infolgedessen kann (8) etwas einfacher geschrieben werden

$$N(v_3 + v_{31}) = C_A w_1 (N - P_2 P_4 P_5) + C_A w_{11} (N - P_4 P_5) \\ - C_B w_{-5} P_{-4}(P_{31} + P_{-2} P_3). \tag{10}$$

Als Bedingung, dass Halogen nicht ausgeschieden oder verbraucht werden soll, findet man aus (8)

$$C_A(w_1 P_2 + w_{11}) P_4 P_5 = C_B w_{-5} P_{-4}(P_{31} + P_{-2} P_3).$$

Den Gleichungen (9) und (3) zufolge kürzen sich hier $w_{-2} + w_{31} + w_4$ und $w_{-4} + w_5$, und man bekommt

$$C_A(w_1 P_2 + w_{11}) w_4 w_5 = C_B w_{-5} w_{-4}(w_{31} + w_{-2} P_3). \tag{11}$$

In unserem Beispiel kann man nun mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass

$$P_2 = \frac{w_2}{w_2 + w_3} \sim 1 \text{ und also } P_3 = \frac{w_3}{w_2 + w_3} \sim \frac{w_3}{w_2}. \tag{12}$$

Weiterhin sind, wenn $A = H_2O_2$ und $B = J_3^-$ (oder Br_3^-)

$$\left.\begin{array}{ll} w_1 = k_1 \cdot C_{J^-}, & w_{11} = k_{11} C_{J^-} C_{H^+} \cdot B_{11} \\ w_3 = k_3 C_{H_2O_2}, & w_{31} = k_{31} C_{H_2O_2} \\ w_2 = k_2 C_{H_2O}, & w_{-2} = k_{-2} C_{OH^-} \\ w_4 = k_4 C_{J^-}, & w_{-4} = k_{-4} C_{OH^-} \\ w_5 = k_5 C_{J^-}, & w_{-5} = k_{-5}. \end{array}\right\} \tag{13}$$

In diesen Gleichungen sind mit Hilfe von Faktoren B_i angedeutet, dass wir in der $i$ten Reaktion nach Brönsted einen starken Salz-

effekt erwarten müssen. Aus den hier gewählten Annahmen über den Mechanismus des Übergangs von JO^- zu J_3^- folgt unmittelbar, dass dies nur bei der Reaktion 11 der Fall ist.

Einführung in (11) gibt als Stationaritätsbedingung

$$C_{H_2O_2}(k_1 + k_{11} C_{H^+} B_{11}) k_4 k_5 C_{J^-}^3 =$$
$$= C_{J_3^-} C_{OH^-} k_{-4} k_{-5} \left(k_{31} + \frac{k_{-2}}{k_2} k_3 \frac{C_{OH^-}}{C_{H_2O}}\right) C_{H_2O_2}$$

oder

$$(k_1 + k_{11} C_{H^+} B_{11}) \frac{k_4 k_5}{k_{-4} k_{-5}} \cdot \frac{1}{k_3} = \frac{C_{J_3^-}}{C_{J^-}^3} C_{OH^-} \left[\frac{k_{31}}{k_3} + \frac{k_{-2}}{k_2} \frac{C_{OH^-}}{C_{H_2O}}\right]. \quad (14)$$

Man bemerke, dass $C_{H_2O_2}$ in dieser Gleichung nicht eingeht. Ausserdem sieht man, dass die von Bray und Livingston ausgeführten Versuche, nämlich 1. Bestimmung der „stationären“ Sauerstoffentwicklung und 2. Bestimmung der stationären Relation zwischen $C_{J_3^-}$, C_{J^-} und C_{H^+}[1], Auskunft darüber geben einerseits ob die Reaktion vorzugsweise über 1 oder 11, andererseits ob sie über 3 oder 31 geht. Das Reaktion 11 die ausschlaggebende Rolle bei der Br_2-Br^--Reaktion spielt, ist von den erwähnten Forschern nachgewiesen. Um zu entscheiden, ob H_2O_2 mit $HOBr$ oder BrO^- reagiert, muss man die Gleichung (14) gebrauchen. Wir können sie in folgender Form schreiben:

$$k_L \cdot \frac{k_4 k_5}{k_{-4} k_{-5}} \cdot \frac{1}{k_3} = \frac{C_{J_3^-}}{C_{J^-}^2} C_{OH^-} \cdot \left(\frac{k_{31}}{k_3} + \frac{k_{-2}}{k_2} \frac{C_{OH^-}}{C_{H_2O}}\right)$$

wo die Grösse $C_{J^-}(k_1 + k_{11} B_{11} C_{H^+}) = k_L$ ist.

Wenn man in dieser Gleichung C_{OH^-} mittels der Gleichung

$$C_{OH^-} \cdot C_{H^+} = \frac{k_w C_{H_2O}}{f_{H^+} f_{OH^-}}$$

eliminiert (k_w = Aktivitätsprodukt des Wassers und $f_{H^+} f_{OH^-}$ das Produkt der Aktivitätskoeffizienten von H^+ und OH^-) und $\frac{k_{-5} C_{J_3^-}}{k_5 C_{J^-}}$ durch C_{J_2} ersetzt, bekommt man

$$k_L \cdot \frac{C_{J^-}}{C_{J_2}} \frac{1}{k_3} = \frac{k_{-4}}{k_4} \cdot \frac{k_w}{C_{H^+} \cdot f_{H^+} f_{OH^-}} \left(\frac{k_{31}}{k_3} + \frac{k_{-2}}{k_2} \cdot \frac{1}{C_{H^+}} \cdot \frac{k_w}{f_{H^+} f_{OH^-}}\right). \quad (15)$$

Wenn also die Nenner der rechten Seite der Gleichung, selbst bei grossen Werten von C_{H^+}, C_{H^+} in der zweiten Potenz enthält, müssen wir daraus schliessen, dass $\frac{k_{31}}{k_3}$ sehr klein ist im Verhältnis zum letzten Glied, und dasselbe muss um so mehr bei kleineren Aziditätsgraden

---

[1] J steht in allen diesen Gleichungen für J oder Br.

zutreffen. Nun zeigen die Versuche von Bray und Livingston, die in stark sauren Flüssigkeiten ausgeführt sind, eben ein solches Verhältnis, und daher habe ich schon früher geschlossen, dass die Reaktion ganz wie die entsprechende Jodreaktion vorzugsweise über

$$H_2O_2 + BrO^- = H_2O + O_2 + Br^-$$

geht[1]). Allerdings findet man bei kleineren Säurekonzentrationen sehr grosse Abweichungen, die dadurch erklärt werden können, dass erstens die Schwefesäure in verdünnter Lösung stärker dissoziiert ist und zweitens, dass das Aktivitätskoeffizientenprodukt $f_{H^+} \cdot f_{B^-}$ und zwar in zweiter Potenz eingeht. Beide Effekte tendieren dazu, Abweichungen in dem gefundeten Sinne hervorzubringen. Dass ich also den Versuchen bei grösseren Säurekonzentrationen grösseres Vertrauen schenkte, als denen bei kleineren, liegt darin, dass die Variationen der Aktivitätskoeffizienten bei grosser Totalionenkonzentration gewöhnlich kleiner sind als bei niedriger. Wirklich einfach werden die Verhältnisse aber erst, wenn man nach Brönsted die Konzentration der reagierenden Ionen klein im Verhältnis zur Totalionenkonzentration macht, und daher kann meine obige Schlussfolgerung nur als sehr wahrscheinlich, nicht als sicher betrachtet werden[2]).

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass es berechtigt ist, die Methode der stationären Geschwindigkeit in der Reaktionskinetik anzuwenden.

2. Mittels dieser Methode wird ein allgemeiner Ausdruck für die Geschwindigkeit einer Reaktionsfolge ohne Seitenreaktionen abgeleitet.

3. Es wird ein Ausdruck für einen speziellen Fall einer Reaktionsfolge mit Seitenreaktionen abgeleitet, und die Anwendung der Formel auf Bray und Livingstons Versuche über die Br_2-Br^--H_2O_2-Reaktion wird diskutiert.

---

[1]) Bray und Livingston und Livingston rechnen nur mit der Reaktion

$$H_2O_2 + HBrO = H_2O + O_2 + H^+ + Br^-.$$

[2]) Vgl. R. S. Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 53 (1926).

Köbenhavn, Universitetets kemiske Laboratorium.
Juni 1927.

Die Reduktion von Tonerde usw. durch Wolfram bei hohen Temperaturen.

Von

H. v. Wartenberg und **H. Moehl.**

(Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Danzig.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 27.)

§ 1. Die Schmelzpunkte hochschmelzender Oxyde sind bisher, soweit es sich um Temperaturen über 2000° handelte, wesentlich nur in Kohleöfen bestimmt, wobei durch Argonfüllung und rasches Arbeiten besonders von Ruff[1]) in geschickter Weise die unvermeidliche Carburierung hintenangehalten wurde. Es lag nahe, die in letzter Zeit entwickelten Wolframöfen zu diesem Zwecke heranzuziehen und in der Tat sind auch erfolgreiche Versuche von mehreren Autoren gemacht. Schuhmacher[2]) schmolz die Erdalkalioxyde in offenen *W*-Blechrinnen, musste also die wahren Schmelzpunkte mit Hilfe des Emissionsvermögens errechnen. Henning[3]) schmolz im Wolframröhrenofen ZrO_2 und HfO_2 und erreichte so Temperaturen von 2800° C. Wir beabsichtigten, die Schmelzdiagramme von Oxygemischen zu untersuchen, wobei, wie es bei Silikaten bekannt ist, ein längeres Schmelzen zur Einstellung der Gleichgewichte kaum zu vermeiden sein dürfte. Wir glaubten dieses Ziel sehr einfach erreichen zu können, wenn wir ohne Unterlage arbeiteten und aus den Oxyden geformte Stäbchen freihängend in den relativ einfach zu konstruierenden Ofen aus Wolframdrahtspiralen[4]) erhitzten, im Vakuum oder N_2. Dabei stellte sich aber überraschenderweise und gegen jede chemische Erwartung heraus, dass die Oxyde auch der unedelsten Metalle durch das viel edlere Wolfram unter Abscheidung von Wolfram glatt reduziert wurden.

§ 2. Der Ofen bestand aus einer Wolframdrahtspirale (1 mm dick), welcher durch wassergekühlte Kupferröhren transformierter Wechsel-

[1]) Vgl. z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 350 (1924); **32**, 515 (1926).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 402 (1926).

[3]) Naturwissenschaften **13**, 661 (1925).

[4]) v. Wartenberg, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 214 (1923).

strom zugeleitet wurde. Sie verbrauchte bei 13 Windungen, 6 bis 7 mm lichter Weite, 3 cm Länge, Drahtlänge 35 bis 40 cm, etwa 80 A bei 2800° in N_2. Als Strahlungsschutz wurde dabei ein aufgerolltes *Mo*-Blech durch das Schaurohr eingeschoben, oben unter Freilassung eines Schlitzes für die *W*-Drähte, und dort federnd gehalten. Der Ofenmantel aus Messing war von Wasser durchflossen und wurde mit einem mit Ramsayfett bestrichenen Gummiring mit Federn an den Deckel gepresst. Die Oxyde wurden mit etwas Stärkekleister gemischt und zwischen den Fingern zu etwa 2 bis 3 mm dicken Stäbchen gerollt, an einem Ende etwas plattgedrückt und durchstochen. So wurden sie in der Knallgasflamme gebrannt. Dann wurde durch das Loch ein 1 cm langer 1 mm *W*-Draht geschoben und dieser quer über die oberste Spiralenwindung gelegt, so dass die Stäbchen frei in der Heizspirale hingen, das untere Ende etwa in $^1/_3$ der Ofenlänge (Apparat horizontal gelegt). Man erblickte im Pyrometer die Stäbchen in starker Verkürzung, durch die dunkle Mantelwand im Hintergrund von der stets um 100 bis 200° heisseren Spirale getrennt. Unter dem Schauglas war ein optisch geschliffener Stahlspiegel (aus Stahlkugel) unter 45° angebracht, so dass mit horizontalem Pyrometer beobachtet werden konnte, natürlich unter Berücksichtigung der dadurch entstehenden Lichtschwächung.

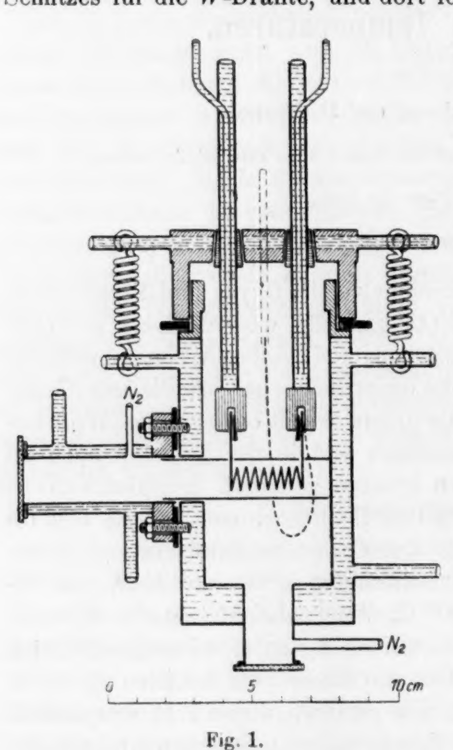


Fig. 1.

§ 3. Wurde nun z. B. ein Al_2O_3-Stab erhitzt in N_2, so schmolz derselbe anscheinend auch noch nicht bei 2100° (Smp. 2050°), sondern überzog sich rasch mit nadelförmig angeordneten würfelförmigen Kristallen, die im Laufe einiger Minuten bis an die Spirale heranwuchsen. Beim Öffnen des Ofens erwiesen sich diese Kristalle als aus reinem Wolfram bestehend (Analyse durch Auflösen in Flusssalpetersäure, Wägen des WO_3) und ferner zeigten sich auch die kälteren Heizdrahtenden

mit kleinen *W*-Kristallen bewachsen und die kälteren Partien des Ofens dicht mit blauem WO_2 bedeckt. Die naheliegende Vermutung, dass es sich um eine Verunreinigung des N_2 mit O_2 oder H_2O handelte, wurde widerlegt durch sehr sorgfältige Reinigung des N_2 und Zuleitung zum Ofen ohne Gummischlauchverbindung, Absperren des N_2-Stromes während des Versuchs und Untersuchung des Dichthaltens des Ofens (kleiner mit Wassermanometer gemessener Überdruck blieb konstant). Dazu wurde 92%iger Bombenstickstoff durch NH_3-Wasser, glühendes halboxydiertes *Cu* und H_2SO_4 geleitet, worauf er sich mit der empfindlichsten Probe[1]) (Phosphor) als O_2-frei erwies. Zur weiteren Sicherheit wurde im Ofen vor dem Anheizen der Spirale ein Vorheizdraht aus *W* oder *Mo* einige Zeit nach Absperrung des Gases erhitzt, so dass später beim Anheizen der Spirale allein ohne Stäbchen keine Spur WO_2 mehr entstand. Ein in der Spirale eingehängter *W*-Draht blieb ebenso völlig blank, und es bildeten sich keine Kristalle auf ihm.

Die Erscheinung zeigte sich immer wieder. Mitunter quoll aus der Kristallkruste flüssiges Al_2O_3 heraus. Man konnte aber nach einigen Minuten den Heizdraht auf 2800°, das Stäbchen auf 2650° bringen, ohne dass es zusammenschmolz. Dabei wurde der Heizdraht deutlich dünner und schmolz schliesslich durch. Das Stäbchen war in einen hohlen fest zusammenhaftenden Zylinder verwandelt aus *W*-Kristallen mit nur ganz kleinen Mengen einer geschmolzenen blauschwarzen Substanz dazwischen. Wurde die Kruste mit $KHSO_4$ aufgeschlossen und danach mit *KOH* gekocht, so liessen sich mit Nesslerschem Reagens kleine aber unzweifelhafte *N*-Mengen konstatieren und der Aufschluss enthielt etwas *Al*. Es hat sich also auch *Al*-Nitrid gebildet, das aber weniger flüchtig als das Oxyd ist, da von letzterem nichts mehr in der Masse anzutreffen war. Ähnliche Resultate ergab die Untersuchung von Stäbchen von *MgO*, ZrO_2, ThO_2, nur, dass die Kristallbildung ihren kleineren Dampfdrucken entsprechend erst bei 2400 bis 2500° begann. Bei UO_2 bildete sich auch eine Kruste, aus der bei 2800° Dampfstrahlen hervorbrachen, aber keine Flüssigkeitstropfen. Ein Stift aus *BN* bedeckte sich bei 2200 bis 2500° nicht mit *W*-Kristallen, sondern wandelte sich in einen Hohlzylinder aus einer blauschwarzen Masse. Ähnliches beobachteten schon Tiede und Birnbräuer[2]).

§ 4. Offensichtlich muss also eine Reaktion stattfinden, bei der z. B. Al_2O_3 verschwindet, *W* intermediär in einer dampfförmigen Verbindung besteht, die am Stift reduziert wird und den blauen WO_2-Niederschlag

[1]) Heyne, Zeitschr. f. angew. Chemie **38**, 1101 (1925).

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **87**, 135 (1914).

im Ofen gibt, und schliesslich Al irgendwie frei werden, teils weil es das einzige im System vorhandene Reduktionsmittel ist, teils weil sich Al-Nitrid gebildet hat. Da die Erscheinung um so leichter eintritt, je höher die Temperatur ist, so liegt es nahe, eine Reaktion von dampfförmigem Al_2O_3 anzunehmen. Die Dampfdrucke desselben sind nach Ruff[1]) in dem in Frage kommenden Gebiet:

t^0 C	Millimeter
2300	6
2450	22
2547	50

Noch höher sind in diesem Gebiet die Dampfdrucke von Al (Sdp. etwa 1800° nach Greenwood) und WO_2, da letzteres viele Zentimeter weit in dem Ofen diffundiert war. Im festen Zustand ist nun W unvergleichlich viel edler als Al, kann also Al_2O_3 nicht reduzieren. Im dampfförmigen Zustand verändern sich die Wärmetönungen erheblich, aber die Wärmetönung der Al_2O_3-Bildung bleibt doch weit höher als die der WO_2-Bildung. Man kann folgende Gleichungen aufstellen, bei denen die Verdampfungswärmen von Born[2]) nach der v. Wartenbergschen Beziehung zwischen λ und dem Siedepunkt berechnet sind, also unter Ansetzung:

Al_2O_3 Bildungswärme 380, Verdampfungswärme — 130
WO_2 „ 131, „ — 31 (geschätzt)
Al „ — „ — 60

$$\text{a)}\ 4\,Al_g + 3\,WO_{2_g} = 3\,W + 2\,Al_2O_3 + 700$$
$$\text{b)}\ 4\,Al_g + 3\,WO_{2_g} = 3\,W + 2\,Al_2O_{3_g} + 570.$$

§ 5. Im Ofen treten nun anscheinend folgende Reaktionen ein. Al_2O_3 verdampft, wird am Wolframdraht reduziert zu WO_2- und Al-Dampf. Beide diffundieren weg in die kälteren Teile, z. B. auch an den Stift, der 100 bis 200° kälter ist als die Spirale; hier verschiebt sich das Gleichgewicht wieder, indem das Al den WO_2-Dampf reduziert unter Abscheidung des praktisch nicht flüchtigen W- und Al_2O_3-Dampf, dieser geht wieder an die Spirale usw. Nach den Wärmetönungen kann diese Reaktion weder nach dem Schema a) (Al_2O_3 als Bodenkörper) noch b) (Al_2O_3 nur als Dampf) vor sich gehen, wohl aber nach der freien Energie wegen der sehr beträchtlichen Volumenkontraktion [bei a) verschwinden 7, bei b) 5 Moleküle aus dem Dampfzustand]. In der Tat gibt das Nernstsche Wärmetheorem für beide Fälle:

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 515 (1926).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 309 (1925).

a) $$\lg Al^4 \cdot WO_2^3 = -\frac{153000}{T} + 12{\cdot}3 \lg T + 21$$

T	2500	3000
$\lg K$	$+3$	$+13.$

b) $$\lg \frac{Al^4 \cdot WO_2^3}{Al_2 O_3^2} = -\frac{124500}{T} + 8{\cdot}75 \lg T + 15$$

T	2500	3000
$\lg K$	0	$+3{\cdot}5.$

Da ein abgeschlossenes System nicht vorliegt, ist nicht sicher, ob man Al_2O_3 als Bodenkörper auffassen darf oder nicht. In beiden Fällen wird aber trotz der starken im entgegengesetzten Sinne wirkenden Wärmetönung Al_2O_3 reduziert von W, um so mehr, je höher T, weil W nicht flüchtig, alle anderen Komponenten aber flüchtig sind. Eine analoge Rechnung mit den Bornschen Daten führte bei ZrO_2 zu der Gleichung:

$$Zr_g + WO_{2_g} = W + ZrO_2 + 150$$

$$\lg Zr \cdot WO_2 = -\frac{33000}{T} + 3{\cdot}5 \lg T + 6$$

T	2500	3000
$\lg K$	$+5$	$+7.$

Es ergibt sich also auch hier die unerwartete Reduktionsmöglichkeit. Trotz der Unsicherheit von $\log K$ um einige Einheiten verläuft also die Reaktion in dem eingangs dieses Paragraphen erläuterten Sinne und zwar werden die Oxyde durch das edlere Wolfram um so energischer reduziert, je höher T ist.

Die Richtigkeit dieser Erklärung konnte dadurch geprüft werden, dass seitlich an den Al_2O_3-Stift ein Kohlestäbchen gepresst wurde, d. h. die Bildung von Al_2O_3-Dampf durch Wegnahme des O verhindert wurde. In der Tat floss bei 2000° jetzt allmählich die weissbleibende Oberfläche zusammen, ohne dass W-Kristalle auftraten.

Auffällig wird die Reaktion erst bei Bestehen eines kurzen Temperaturgefälles, wie es hier bei dem Spiralofen nach dem Innern zu herrscht (etwa 100 bis 200° über einige Millimeter), so dass die starke Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur unter Abscheidung des W zur Geltung kommen kann. Das Tempo der Reaktion hängt von der Verdampfungsgeschwindigkeit, also dem Dampfdruck des Oxydes ab und ist daher gross bei Al_2O_3, klein bei ThO_2. In engen langen Wolframröhren, wie sie andere Autoren benutzt haben, wird die Abscheidung der W-Nadeln länger auf sich warten lassen, da der Oxyd-

dampf sich erst ausbreiten muss. Wegen dieses Verdampfens wird man natürlich die ganze Beobachtung des Niederschmelzens möglicht beschleunigen und so ist zu erklären, dass bisher diese Reaktion nicht beobachtet ist. Ausserdem haben die früheren Autoren meist nicht in N_2, sondern in dem H_2-haltigen Formiergas erhitzt, wobei natürlich andere Gleichgewichte unter Reduktion auch der unedlen Oxyde zu Metall eintreten[1]). In dieser Arbeit war diese Reduktion bei Gegenwart von P_2O_5 nachgewiesen zur Wegnahme des H_2O aus dem System. Nach den jetzigen Betrachtungen ist aber das P_2O_5 nicht nötig, denn jede Spur O wird sofort als flüchtiges WO_2 aus dem System verschwinden. Ob man diese Reduktion dann am Schwarzwerden des Oxydes feststellen kann, wie bei Henning[2]) am ZrO_2 geschehen, oder das Oxyd weiss bleibt, ist nur eine Frage des Metalldampfdruckes, wie z. B. das Al_2O_3 weiss bleibt, da das Al leicht flüchtig ist. Stattfinden tut die Reduktion unter allen Umständen, sowohl bei Gegenwart von H_2 wie ohne ihn.

Diese Feststellung bestätigt die in dieser früheren Arbeit[3]) vertretene Auffassung, dass das ThO_2 in den Wolframlampendrähten als metallisches Th wirksam ist. Auch durch blosses Glühen im Vakuum findet Reduktion des ThO_2 durch W statt, wie Smithells[4]) nach einer allerdings kaum einwandfreien analytischen Methode behauptet hatte, ohne auf das höchst auffällige einer solchen Reduktionsmöglichkeit hinzuweisen. Es widerspricht dem nicht, dass man in Schliffen von Drähten noch Oxydpartikel nachweisen kann. Damit das Oxyd vollkommen reduziert wird, müssen die Reaktionsprodukte (im Vakuum also WO_2) entweichen können, was natürlich bei ihrer festen Umhüllung lange dauern kann, wie denn auch Smithells um so mehr ThO_2 umgewandelt fand, je länger die Lampen gebrannt waren.

Bei der Arbeit standen uns, wie mit Dank erwähnt sei, Mittel der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung.

Zusammenfassung.

Die Oxyde sehr unedler Metalle wie Al_2O_3, ZrO_2, ThO_2 können über 2000° in Stickstoff durch metallisches Wolfram reduziert werden, indem sie verdampfen und sich dampfförmiges WO_2 bildet. Trotz dem auch im Dampfzustand noch bestehenbleibenden sehr starken Wärmeverbrauch findet infolge der überaus starken Volumenkontraktion nach dem Nernstschen Wärmetheorem diese Reaktion statt.

[1]) v. Wartenberg, Broy und Reinicke, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 214 (1923).
[2]) Loc. cit.
[3]) v. Wartenberg, loc. cit.
[4]) Journ. Chem. Soc. London. **121**, 2236 (1922).

Ein Mikropyrometer.

Von

H. v. Wartenberg und **H. Moehl.**

(Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Danzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 27.)

§ 1. Da man zum bequemeren Studium der Vorgänge bei hohen Temperaturen mit möglichst kleinen Apparaten auszukommen sucht, sind Mikropyrometer unentbehrlich. Alle bisher konstruierten Instrumente benutzen mehr oder weniger einfache Mikroskope mit der Vergleichsglühlampe im Okular nach dem Typus der Holborn-Kurlbaum-Pyrometer. Es wurde aber als eine Unbequemlichkeit empfunden, dass sie bei genügender (etwa 20 bis 30 facher) Vergrösserung entweder einen sehr geringen Objektabstand oder bei genügendem Objektabstand eine unhandliche Länge haben[1]), die das Einstellen auf das kleine Objektfeld mühsam macht. Wir suchten dies dadurch zu verbessern, dass wir erst mit einer sehr guten kurzbrennweitigen Linse (Zeiss, Tessar $f = 4$ cm, 1 : 3·5) ein verkleinertes Bild des glühenden Objektes entwarfen und dieses dann mit einem dicht an das Bild verschiebbaren einfachen kleinen Mikroskop („Junior" von Spindler & Hoyer, Göttingen) 100 fach vergrössert betrachteten, wodurch ein leichtes 20 cm langes Instrument entstand, das auf einem vertikal gestellten Kreuzschlitten befestigt sich leicht und solide nach den Seiten und nach oben und unten einstellen liess. Ein Versuch, ein Mikroskopobjektiv durch Hinterschalten von Konkavlinsen in ein Teleobjektiv zu verwandeln, führte nur zu einer ungenügenden Vergrösserung des Objektabstandes, während das beschriebene Instrument von unendlich bis 8 cm Objektabstand brauchbar ist und z. B. die Fäden einer 25 W.-Lampe für 220 Volt tadellos scharf und genügend vergrössert zeigt.

---

[1]) Eines der sorgfältigst konstruierten Pyrometer von Henning [Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 309 (1924)] muss bei 9 cm Objektabstand bei 5 facher Objektivvergrösserung mindestens 40 cm lang sein.

§ 2. Wie aus der Figur ersichtlich, ist das Tessar unter Ausschaltung der für diese Zwecke zu ungenau einstellbaren Irisblende durch eine vorn fest aufgesetzte Blende von 3·5 mm Öffnung abgedeckt. In dem Tubus ist wie üblich das Mikroskop mit Zahn und Trieb verschiebbar. Das Okular ist geteilt und eine mit Wachskolophoniumkitt umgossene und festgelegte 2 Volt-Lampe mit langem dünnen Faden mit planen Flächen (von der Osramgesellschaft oder von Siemens & Halske, Wernerwerk zu beziehen) und ein Rotglas Jena F 4512 eingesetzt. Vor der Augenlinse ist eine durch einen Stellstift immer in gleicher Weise einzusetzende, mit 3 Schräubchen verstellbare Blende mit 1 mm Loch

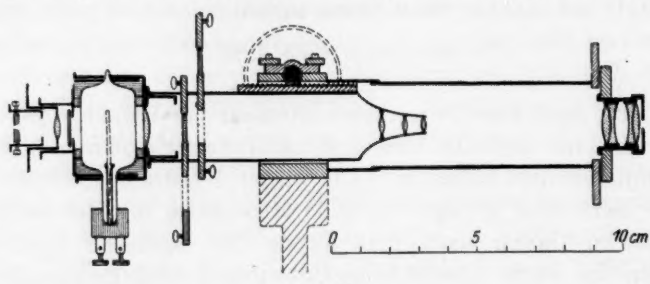


Fig. 1.

angebracht. Die Blende ist, wie bekannt, unbedingt nötig, um ein möglichst vollkommenes Verschwinden des Glühlampenfadens zu erreichen. Wie von Fairchild[1]) abgeleitet, kann der Faden nicht verschwinden, wenn in den Schatten des Fadens Licht vom hellen Hintergrund hineingebeugt wird. Ist der Eintrittswinkel des Lichtes grösser als der Austrittswinkel, so können durch eine vor das Auge gesetzte Blende die Beugungsstreifen, besonders der mittlere, abgeblendet werden. Diese Blende muss ein für allemal auf den passendsten Punkt, die Fadenbügelmitte, eingestellt werden, die auch exzentrisch liegen kann, weshalb die Blende zunächst verstellbar sein muss. Wir brachten bei niederen und mittleren Helligkeiten den Faden soweit zum Verschwinden, dass man ihn nicht wiederfinden konnte. Leider ist durch die Unvollkommenheiten der Glühlampengläser das Gesichtsfeld etwas fleckig. Vor das Okular konnten zwei Rauchgläser Jena F 7839 eingeschoben werden mit dem gleichen Schwächungsfaktor 12.

Je näher die Tessarlinse dem Objekt, um so stärker ist die Vergrösserung. Ist die Objektgrösse a, so hat man bei 100facher Mikroskopvergrösserung:

[1]) Phys. Rev. **18**, 116 (1921).

Objektabstand Zentimeter	Tessar-bildgrösse	Gesamt-vergrösserung
8·5	0·8 *a*	89 mal
20	0·25 *a*	25 „
50	0·087 *a*	8·7 „

Ein glühender Faden von 0·03 mm Dicke liess sich bei 8·5 cm Abstand noch gut photometrieren, ein solcher von 0·6 mm Dicke bei 50 cm Abstand. Diese mit dem Objektabstand wechselnde Vergrösserung macht eine Eichung des Instrumentes für jeden Objektabstand nötig. Diese wurden in den drei angegebenen Abständen ausgeführt.

1. Ein schwarzer Körper (9 · 2·8 cm) im *Pt*-Drahtofen mit geeichtem Thermoelement wurde bis 1377° C gemessen. Die höheren T mit und ohne Rauchglas (für 20 und 50 cm Abstand).

2. Es wurde mit Hilfe dieser Eichung an einem 1 Amp.-Nernststift die Abhängigkeit von dessen Helligkeit mit seiner Stromstärke festgelegt und zwar mit Hilfe der bekannten Rauchglasschwächung bis 1500° C.

3. Mit diesem Nernststift konnte dann das Pyrometer bei 8·5 cm Abstand bis 1500° geeicht werden.

4. Es wurde die schwarze Schmelztemperatur von *Pt* nach Henning[1]) beobachtet. Dazu wurde ein 3 cm langer 0·3 mm Draht aus reinem *Pt*, um die Durchschmelzstelle im voraus zu fixieren, leicht eingeknickt und mit langsam steigender Stromstärke geheizt. Für die hier wirksame $\lambda = 0{\cdot}656$ ist nach Henning $S = 1560°$ C.

5. Schliesslich wurde noch der wahre *Mo*-Schmelzpunkt gemessen. Dazu wurde in dem in der vorigen Arbeit beschriebenen, mit N_2 gefüllten Ofen ein 12 cm langer 1·4 mm dicker *Mo*-Draht eingeklemmt, in dem in der Mitte ein 0·5 mm dickes, 1 mm tiefes Loch eingebohrt war, das man nach dem Vorgang von Pirani und Altertum[2]) als schwarz strahlend betrachten konnte. Dieses Loch wurde durch ein unten angebrachtes Schauglas und mit unter 45° geneigtem Stahlspiegel betrachtet, deren Schwächungskoeffizienten zunächst mit dem Nernststift ermittelt waren. Der Schmelzpunkt des *Mo* wurde zu 2600° C + 30 angenommen[3]). Dieser Punkt war wichtig zur Kontrolle der doppelt genommenen Rauchgläser, deren gleiche einzeln gemessene Schwächungskoeffizienten den gemeinsamen Schwächungskoeffizienten errechnen liessen, aber zweckmässig doch gemeinsam geprüft wurden.

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **29**, 157 (1924).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 5 (1923).

[3]) Vgl. Zusammenstellung von Worthing, Phys. Rev. **25** (II), 846 (1925).

Die Beziehung zwischen Glühlampenstrom und den Eichtemperaturen wurde graphisch aufgetragen ($100^\circ = 20$ mm und für das in Betracht kommende Stromstärkenintervall 180 mm) in drei ganz schwach gekrümmten Kurven für die verschiedenen Abstände. (I für 50, II für 20, III für 8·5 cm Abstand, die erste Kurvenschar ohne, die zweite mit 1, die dritte mit 2 Rauchgläsern.)

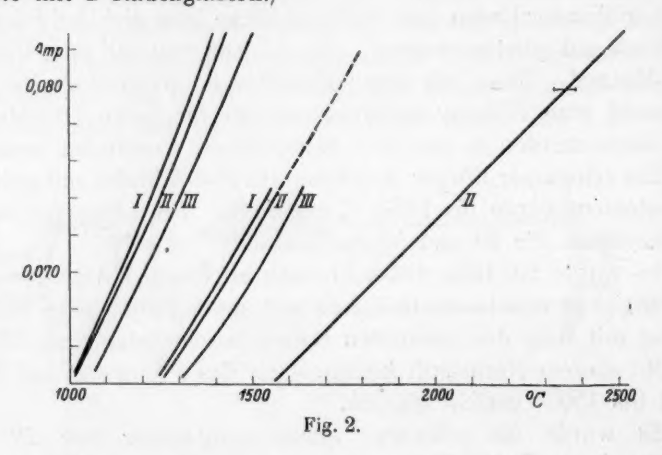


Fig. 2.

Die Beziehung zwischen Abstand und Helligkeit liess sich noch nicht durch eine quadratische T-Funktion darstellen, so dass bei der für die Ablesung auf $\pm 5^\circ$ vollkommen genügenden graphischen Darstellung von der Aufstellung einer Formel abgesehen wurde. Die gemessenen Abstände dürften in praxi stets genügen, und wenn ein anderer Abstand durchaus nicht zu umgehen ist, ist schliesslich die Neueichung des Instruments mit einem Nernststift leicht möglich, wenn man ihn nacheinander bei konstanter Belastung in einer der bekannten und der gesuchten Entfernung anvisiert.

Bei der Ausführung der Arbeit standen uns dankenswerterweise Mittel aus der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung.

Auflösungsgeschwindigkeit und elektrolytische Lösungstension des Bleies und des Wismuts.

Von

J. Gróh.

(Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 23. 5. 1927.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 27.)

Die Frage über die absoluten Werte der elektrolytischen Lösungstensionen[1] wurde neuerdings durch eine Bemerkung Nernsts[2] aktuell, in welcher er sich mit den Richardsonschen Versuchen beschäftigend die Frage stellt, inwiefern es berechtigt sei, die Gleichung von M. Knudsen und K. Bennewitz[3] auf die Verdampfungsgeschwindigkeit der Elektronen, bzw. auf die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle anzuwenden und mit Hilfe dieser Gleichung auf die Tension der Elektronen und auf die elektrolytische Lösungstension der Metalle zu folgern.

Herr Prof. Nernst machte mich darauf aufmerksam, dass durch die Methode der radioaktiven Indikation, welche wir mit Hevesy zur Bestimmung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des Bleies mit Erfolg angewendet haben[4], die Möglichkeit einer Prüfung des zweiten Teiles dieser Frage gegeben ist.

Das Problem ist also folgendes: Es besteht die Knudsen-Bennewitzsche, experimentell gut bestätigte Gleichung:

$$G = 43{\cdot}75 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot P, \tag{1}$$

wo M das Molekulargewicht, T die absolute Temperatur, P der Dampfdruck in Dyn/cm² und G die grösstmögliche Verdampfungsgeschwindigkeit ist. (G bezieht sich also auf den Fall, als es für die verdampfte Moleküle unmöglich gemacht wird, in die Flüssigkeit zurück-

[1] Literaturübersicht siehe bei K. Bennewitz und Schulz, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 115 (1926); siehe ferner M. Andauer, Zeitschr. f. physik. Chemie **125**, 135 (1927).

[2] Theoretische Chemie, XI. bis XV. Aufl., S. 883 bis 884 (1926).

[3] Ann. d. Physik **47**, 697 (1915), bzw. **59**, 193 (1919).

[4] Ann. d. Physik **63**, 85 (1920), und **65**, 216 (1921).

zukehren.) Wird diese Formel auf die Auflösung der Metalle übertragen, und wird diese maximale Auflösungsgeschwindigkeit experimentell bestimmt, so könnte man auf den Absolutwert der elektrolytischen Lösungstension (P) des betreffenden Metalles schliessen. Wenn wir andererseits die absoluten Werte der Elektrodpententialen (E) dieser Metalle kennen oder als bekannt annehmen, so können wir aus der Gleichung

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \tag{2}$$

die elektrolytischen Lösungstensionen (P) und aus diesen mit Hilfe der Gleichung (1) die Auflösungsgeschwindigkeiten berechnen, welche dann mit den experimentell bestimmten vergleichbar sind.

Die konkrete, experimentelle Aufgabe war also die Bestimmung der grösstmöglichen Auflösungsgeschwindigkeit, welche ich zuerst in bezug auf das Blei durchgeführt habe. Die Ausführung des Versuches bestand darin, dass ich eine flüssige Lösung des gewöhnlichen Bleies in Quecksilber mit einer durch $ThB(NO_3)_2$ aktivierten wässerigen Bleinitratlösung in Berührung brachte und durch elektroskopische Messungen ermittelte, mit welcher Geschwindigkeit der gegenseitige Austausch der Bleiatome des Amalgams und der wässerigen Lösung erfolgt. Um in der Tat die grösstmögliche Austausch-(Auflösungs-)Geschwindigkeit zu bekommen, musste ich alle störenden Einflüsse beseitigen, welche auf die Auflösung (Austausch) des Amalgambleies verzögernd einwirken könnten. Zwei solche störende Einflüsse können hier in Betracht kommen, eine elektrostatische und eine, bei welcher die Diffusion in Frage kommt. Um den ersteren zu beseitigen, verwendete ich eine Bleiionenkonzentration in der wässerigen Lösung, welche im Verhältnis zur Bleikonzentration des Amalgams möglichst hoch war. Um andererseits zu verhindern, dass die Oberflächenschichte des Amalgams an (inaktives) Blei verarme — wodurch bewirkt würde, dass auf das Tempo der Auflösung nicht mehr die Grösse der elektrolytischen Lösungstension, sondern diejenige Geschwindigkeit massgebend wäre, mit welcher das Amalgamblei auf die Berührungsoberfläche diffundiert —, verwendete ich eine solche Methode, bei welcher das Amalgam nur kurze Zeit (0.08 bis 0.16 Sekunden) mit der wässerigen Phase in Berührung kommt.

In den in diesem Sinne durchgeführten Versuchen fand ich die Auflösungsgeschwindigkeit des Bleies bei 18° C: $G = 0.0051$ g/cm²/sec, aus welchem sich der absolute Wert der elektrolytischen Lösungstension des Bleies nach der Gleichung (1) zu $P = 1.34 \cdot 10^{-4}$ Atm. ergibt.

Nehmen wir das Normalpotential des Bleies, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, mit $-0{\cdot}12$ Volt in Rechnung und erachten wir das Helmholtz-Palmaersche Nullpotential für richtig, d. h. nehmen wir das absolute Potential des Bleies gleich $-0{\cdot}16$ Volt, so ergibt sich bei 18° nach der Gleichung (2) für die elektrolytische Lösungstension $P = 0{\cdot}63 \cdot 10^{-4}$ Atm. und aus diesem laut Gleichung (1) für die Auflösungsgeschwindigkeit $G = 0{\cdot}0024$ g/cm²/sec. Diese Werte stimmen der Grössenordnung nach mit den Ergebnissen meiner Versuche überein, was die Richtigkeit des Helmholtz-Pamaerschen Nullpunktes zu bestätigen scheint.

Rechnet man hingegen mit dem Billiter-Bennewitz-Schulzschem[1]) Nullpunkt ($E_H = +0{\cdot}475$), laut welchem das Absolutpotential des Bleies gleich $+0{\cdot}595$ Volt ist, so bekommen wir die folgenden Werte: $P = 9 \cdot 10^{21}$ Atm. und $G = 3 \cdot 10^{21}$, die — wie ersichtlich — durchaus verschieden sind von den Werten, die ich in meinen Versuchen erhalten habe.

Um die Richtigkeit des Helmholtz-Palmaerschen Nullpunktes zu prüfen, führte ich einige Versuche über die Auflösungs-(Austausch-) Geschwindigkeit des Wismuts aus. Bei diesem Metalle ergibt sich laut des Helmholtz-Palmaerschen Nullpunktes $P = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-23}$ Atm. und daraus $G = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-21}$, welch letzterer Wert $5 \cdot 10^{18}$mal kleiner ist, als derjenige des Bleies. Dies bedeutet, dass man im Falle des Wismuts — unter sonst gleichen Verhältnissen — $5 \cdot 10^{18}$mal so viel Zeit für die Ausführung eines Austauschversuches brauchen würde, als beim Blei. Wenn also im Falle des Bleies (nach den Angaben der Tabelle 1) 3 Minuten dazu nötig sind, dass etwa $^1/_4$ Teil des Amalgambleies ausgetauscht sei, so würde dies beim Wismut $15 \cdot 10^{18}$ Minuten, also rund $3 \cdot 10^{13}$ Jahre in Anspruch nehmen.

Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, genügten dazu in der Tat einige Stunden; es ist nämlich für Wismut $G > 1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$. Dieser Wert stimmt auch mit dem Bennewitz-Schultzschen Nullpunkt nicht überein, laut welchem sich für $G\, 1{\cdot}7 \cdot 10^{17}$, also solch ein hoher Wert ergibt, zu dessen Messung meine Methode ungeeignet ist.

Nach meinen Versuchen kann ich die Antwort auf die am Anfang dieser Mitteilung aufgeworfenen Frage in der Weise formulieren, dass die über die Auflösungsgeschwindigkeit des Bleies und des Wismuts durchgeführten Versuche divergierende Resultate ergaben. Wo der Grund dieser Divergenz liegt, darüber kann man nach den bisherigen Untersuchungen wenig sicheres aussprechen. Es spielen vielleicht die an

---

[1]) Loc. cit.

Wismutelektrode schwierig definierbaren Verhältnisse eine störende Rolle und eventuell auch der Umstand, dass die Metallatome auch durch Umgehen des Ionenzustandes ausgetauscht werden können. Ich setze die Versuche in mehreren Richtungen fort und werde auf den theoretischen Teil zurückkommen, sobald mir eine grössere Anzahl von Versuchsresultaten zur Verfügung stehen wird.

Experimentelles.

a) Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit des Bleies.

Zu diesem Zwecke benutzte ich zweierlei Apparatur. Der wesentliche Teil des zu den Vorversuchen angewendeten Apparates war ein mit doppeltem Rührer und Quecksilberdichtung ausgestattetes, in

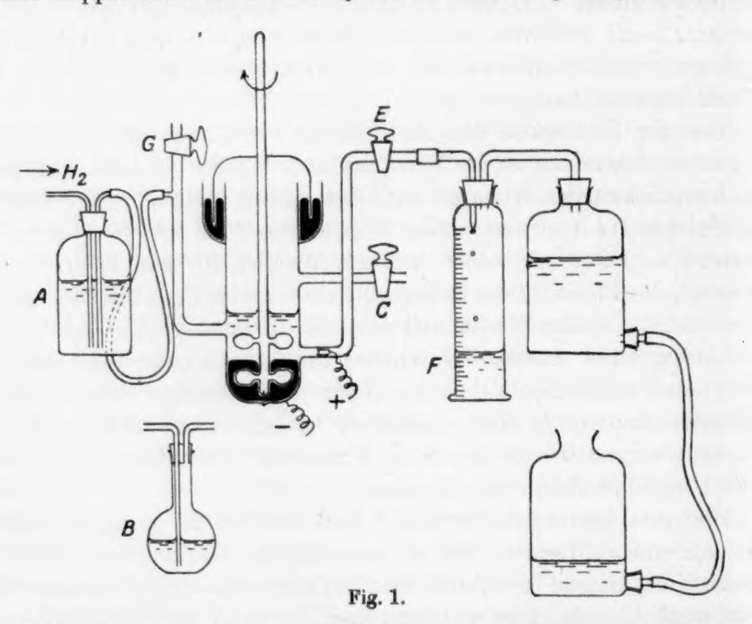


Fig. 1.

ein Thermostat versenktes Gefäss, auf dessen Boden das inaktive Bleiamalgam und auf das letztere einige Kubikzentimeter einer sehr verdünnten inaktiven Bleinitratlösung gegossen wurden. Siehe die schematische Fig. 1, wo das eigentliche Austauschgefäss in verhältnismässig grösserem Massstabe gezeichnet ist. Die aktive Bleinitratlösung kam in die Flasche *A*. (War das Volumen der Lösung klein — 35 cm³ —, so trat an Stelle der Flasche *A* das Kölbchen *B*.) Das aktive Bleinitrat wurde in der Weise hergestellt, dass ich auf ein dünnes — über

ein Radiothor-Präparat angebrachtes — Bleischeibchen auf gewohnte Weise einen aktiven Niederschlag sammelte, dann — nach einer 2tägigen Exposition — das Blei in HNO_3 löste, die Lösung eindampfte und den Rückstand trocknete. Dieser Rückstand wurde bis zu dem erforderlichen Gewichte mit gewöhnlichem Bleinitrat ergänzt und das Ganze in einem Messkolben aufgelöst. Die rechte Röhre der Flasche A wurde vor allem so weit herausgezogen, dass ihr unteres Ende über die Flüssigkeitsoberfläche kam; nun leitete ich 1 Stunde lang einen kräftigen Wasserstoffstrom über die aktive Lösung und über das eigentliche Austauschgefäss. (Der Wasserstoff verliess die Apparatur durch den Hahn C und durch die dem letzteren angeschlossene Gaswaschflasche.) Unterdessen habe ich das Amalgam kathodisch reduziert, damit die Oberfläche oxydfrei und vollkommen blank sei. War dies erreicht, so wurde der Strom ausgeschaltet, die rechte Röhre von A bis zum Boden herabgedrückt, der Hahn C geschlossen und E vorsichtig geöffnet. Dadurch wurde die über dem Amalgam stehende Flüssigkeit in den Messzylinder F, andererseits aber die aktive Lösung mit einer bestimmten Geschwindigkeit in den eigentlichen Apparat, und von hier ebenfalls in die Messzylinder gesaugt. Inzwischen war der Rührer ständig mit einer Tourenzahl, etwa 150 pro Minute, in Betrieb. War das Volumen der Bleinitratlösung klein, so liess ich diese auf einmal in das Gefäss treten, indem ich das Kölbchen B mit seiner Mündüng nach unten kehrte. In diesem Falle blieb die Lösung ständig im Austauschgefäss, wurde daher nicht in den Zylinder gesaugt. Nach der Beendigung des eigentlichen Austauschversuches brachte ich durch Hahn G Ammoniaklösung in das Gefäss, wodurch der Austausch eingestellt wurde.

Nachdem das Amalgam von der Lösung getrennt wurde, löste ich im Amalgam inaktives Blei und in der Lösung inaktives Bleinitrat in bekannten Mengen, um die Aufarbeitung und die Messungen bequemer zu machen. Von dem Amalgam wurde das Quecksilber — im Hochvakuum — vollkommen abdestilliert, der Bleiregulus zu papierdünnen Blättchen gewalzt und die Aktivität derselben in einem α-Elektroskop gemessen. Aus der wässerigen Lösung schied ich das Blei elektrolytisch aus, bei Verwendung von Quecksilber, als Kathode. Das gewonnene Amalgam wurde wie vorher behandelt.

Die Aktivität der Bleiplättchen wurde auch an dem folgenden 2. und 3. Tag bestimmt, wodurch ich mich davon überzeugte, dass sich die Aktivität in der Tat in 10·6 Stunden halbiert.

Es war ein Leichtes, aus den elektroskopischen Messungen zu berechnen, wieviel Blei aus der wässerigen Lösung ins Amalgam über-

gegangen war; nachdem natürlich ebensoviel Blei aus dem Amalgam in die wässerige Lösung kommen musste, konnte die „Verdampfungsgeschwindigkeit“, bzw. die Auflösungsgeschwindigkeit des Amalgambleies berechnet werden.

Einen Teil der gewonnenen Resultate habe ich in Tabelle 1 zusammengefasst. Sämtliche Versuche wurden bei 25·0° C ausgeführt.

Tabelle 1.

Bleigehalt und Menge		Dauer des Versuches	Aus dem Amalgamblei wurde ausgetauscht g	Ausgetauschtes Blei pro Quadratzent. u. pro Sek. g	G
des Amalgams	der wässerigen Lösung				
1·35 g Blei in 10 cm³ Amalgam	1 Liter 0·01 molare $Pb(NO_3)_2$-Lösung	7 Std.	0·270	0·0000014	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$
1·35 g Blei in 10 cm³ Amalgam	1 Liter 0·01 molare $Pb(NO_3)_2$-Lösung	4 Std. 53 Min.	0·256	0·00000185	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
0·414 g Blei in 20 cm³ Amalgam	35 cm³ 0·1 molare $Pb(NO_3)_2$-Lösung	15 Min.	0·147	0·000021	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
0·414 g Blei in 20 cm³ Amalgam	35 cm³ 1·0 molare $Pb(NO_3)_2$-Lösung	3 Min.	0·099	0·000070	$7{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$

Die in dem vorletzten Stabe befindlichen Werte rechnete ich auf gesättigtes Amalgam um, in der Voraussetzung, dass die Austauschgeschwindigkeit — wenn die Bleiionenkonzentration der Lösung genügend gross ist — der Bleikonzentration des Amalgams proportional ist. Nachdem laut meinen Versuchen die Bleikonzentration des in bezug auf Blei gesättigten Amalgams 1·096 Grammatom/Liter beträgt, ergaben sich die im letzten Stabe gegebenen Werte (G) in der Weise, dass die im vorletzten Stabe befindlichen Zahlen mit 1·096/c multipliziert wurden, wo c die Bleikonzentration des Amalgams ebenfalls in Grammatom/Liter-Einheiten bedeutet. G stellt also die Auflösungsgeschwindigkeit des reinen, metallischen Bleies pro Quadratzentimeter und Sekunde dar.

Es ist aus der Tabelle ersichtlich, dass die Auflösungsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Konzentration der wässerigen Lösung — unserer Erwartung gemäss — zunimmt, und zwar rapid (auf das etwa 100fache), wenn wir die Konzentration von 0·01 bis auf 0·1 Mol/Liter

erhöhen, aber nur in geringerem Masse (auf das etwa 3fache) bei der Erhöhung derselben von 0·1 auf 1·0 Mol/Liter.

Man sieht aber auch, dass im letzten Versuche 3 Minuten dazu genügten, dass nahezu $^1/_4$ Teil des Amalgambleies in die wässerige Lösung übergehe. Nachdem nicht sehr intensiv gerührt wurde, können wir mit Recht annehmen, dass das Tempo der Austauschgeschwindigkeit in diesem Versuche durch die Diffusionsgeschwindigkeit auf die Amalgamoberfläche bestimmt wurde und demzufolge der letzte Wert kleiner ist, als die wahre maximale Austauschgeschwindigkeit. Darum musste ich eine Methode suchen, bei welcher die Amalgamoberfläche nur auf kurze Zeit in Berührung mit der wässerigen Phase kommt.

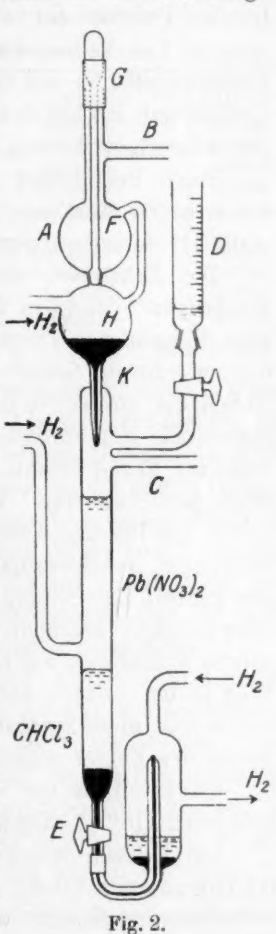


Fig. 2.

Auf Grund obiger Überlegungen konstruierte ich meinen zweiten Apparat (Fig. 2). In die Kugel *A* kamen 10 cm³ Quecksilber, und nachdem auch der untere Teil des Apparates ebenfalls mit Quecksilber versehen wurde, leitete ich durch das Instrument in starkem Strom Wasserstoff; der Überschuss desselben entwich durch die Röhren *B* und *C*. Sobald der Apparat luftfrei war, warf ich — bei ständigem Strömen des Wasserstoffes — durch die Röhre *B* ins Quecksilber die abgewogene Menge (in jedem Falle 0·207 g) blanken Bleies. Den Apparat versah ich nun mit einem Heizmantel (50 bis 60° C), liess denselben über Nacht stehen (langsamer Wasserstoffstrom), während welcher Zeit sich das Blei löste. Nachher liess ich durch die Bürette *D* zuerst Chloroform ins Instrument fliessen, dann die 1 molare aktive Bleinitratlösung, welche ich auf die vorher beschriebene Weise herstellte. Jetzt wurde der Hahn *E* geöffnet, der gestielte Stöpsel *F*, der in seiner Lage durch den Gummischlauch *G* elastisch festgehalten wird, beim oberen Ende ein wenig gehoben — wobei dank dem Gummischlauche der Apparat auch weiterhin luftdicht verschlossen blieb —, worauf das Amalgam in die Kugel *H* strömte, um von dort durch die Kapillare *K* in Form von rund 1000 Tropfen in die aktive wässerige Lösung zu fallen. Die

Strömung des Wasserstoffes stellte ich nur bei Beginn des Tropfens ein. Die Tropfen konnten sich natürlich nur so lange mit der aktiven Lösung berühren, bis sie durch dieselbe ins Chloroform kamen. Bei den Vorversuchen habe ich wahrgenommen, dass durch die Amalgamtropfen Tropfen der wässerigen Lösung mitgerissen werden, die der unteren Quecksilberoberfläche anhaften und dadurch die Grösse der Berührungsfläche und der Berührungszeit unsicher machen. Aus diesem Grunde gab ich bei den eigentlichen Versuchen 1 bis 2 Tropfen Alkohol zur wässerigen Lösung, wodurch diese störende Erscheinung ausblieb.

Nach Beendigung des Abtropfens trennte ich das untere, jetzt schon aktive Amalgam von der wässerigen Lösung und bestimmte die Aktivität derselben geradeso wie vorher.

Die Zeitdauer, während welcher die Amalgamtropfen mit der wässerigen Lösung in Berührung waren, d. h. die Zeitdauer zwischen dem Eintritt des Tropfens in die wässerige Lösung und ihrem Austritt, wurde auf Grund von kinematographischen Aufnahmen ermittelt. Neben die die aktive Lösung enthaltende Röhre wurde eine fixe Zentimeterskale mit vertikaler Teilung und eine um ihre horizontale Achse drehbare flache Trommel aufgestellt, auf die ebenfalls eine Zentimeterskale gewickelt war. Während des Durchtropfens des Bleiamalgames durch die Lösung wurde die Trommel durch einen Elektromotor mit bekannter Geschwindigkeit um ihre Achse rotiert und wurden von der ganzen Einrichtung kinematographische Aufnahmen mit einer Geschwindigkeit gemacht, dass von einem einzelnen Bleitropfen 5 bis 6 solche Aufnahmen auf die Zeitdauer entfielen, bis er einen 10 cm langen Weg in der Lösung zurücklegte. Durch Projektion der einzelnen Bilder wurde diese Zeitdauer im Mittelwert zu 0·166 Sekunden bestimmt, wobei der Fehler nicht mehr als $\pm 3\%$ ausmachte.

Die Resultate der Versuche, welche bei Zimmertemperatur (durchschnittlich 18° C) ausgeführt wurden, sind in Tabelle 2 verzeichnet.

Die Konzentration des Bleies im Amalgam war in jedem Falle 0·1 Grammatom/Liter.

Wie ersichtlich, war die Höhe der aktiven Bleinitratlösung in einem Teile der Versuche rund 10, im anderen rund 5 cm. Im ersten Falle genügten etwa 0·16 Sekunden dazu, dass sich etwa $^1/_{10}$ Teil des Amalgambleies austauschte. Dieser Umstand könnte wieder zu dem Bedenken führen, dass vielleicht auch in diesem Falle die grösstmögliche Austauschgeschwindigkeit nicht erreicht wurde, bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit zur Oberfläche in bezug zur wahren Austauschgeschwindigkeit klein sei und das Tempo des Austausches durch die

Tabelle 2.

Höhe der wässerigen Phase in Zentimeter	Tropfenzahl	Zeit in Sekunden	Oberfläche in Quadratzentimeter	Aus dem Amalgamblei wurde ausgetauscht		G
				zusammen	pro Quadratzentimeter und pro Sekunde	
				in Gramm		
9·6	1042	0·159	227	0·0243	0·00067	0·0059
9·8	879	0·163	215	0·0255	0·00073	0·0064
9·9	1035	0·164	227	0·0216	0·00058	0·0051
9·9	1046	0·164	228	0·0243	0·00065	0·0057
10·0	1071	0·166	229	0·0209	0·00054	0·0047
9·7	1020	0·161	226	0·0222	0·00061	0·0053
5·4	1109	0·0896	232	0·00977	0·00047	0·0041
5·0	1066	0·0830	229	0·00881	0·00046	0·0040
4·9	1031	0·0813	226	0·0101	0·00055	0·0048
5·0	1040	0·0830	229	0·00990	0·00052	0·0046
					Mittel	0·0051

Diffusion bestimmt wird. Diese Bedenken müssen aber schwinden, wenn wir die zweite Gruppe der Versuche in Tabelle 2 in Betracht ziehen, bei welchen die Höhe der aktiven Lösung nur 5 cm betrug. Die ausgetauschte Bleimenge ist nämlich hier nur halb so gross, wie bei der ersten Gruppe der Versuche. Wäre die beobachtete Austauschgeschwindigkeit durch die Diffusion bestimmt, so hätte sich während eines Weges von 5 cm verhältnismässig mehr Blei austauschen müssen, als auf einem Wege von 10 cm. Nachdem aber dies nicht der Fall war, können wir die beobachteten Austauschgeschwindigkeiten als maximale betrachten.

Die Daten der 5. Kolumne habe ich auf 1 cm² und Sekunde (6. Kolumne) und die letzteren auf gesättigtes Amalgam umgerechnet. Nachdem die Konzentration des mit Blei bei 18° C gesättigten Amalgams in bezug auf Blei 0·877 Grammatom/Liter ist, die Konzentration des angewendeten Amalgams aber 0·1 Grammaton/Liter betrug, so musste ich die Werte der 6. Kolumne mit 8·77 multiplizieren. In solcher Weise bekam ich die Werte von *G* in der letzten Kolumne.

b) Zur Bestimmung der Auflösungs- (Austausch-) Geschwindigkeit des Wismuts

führte ich nur orientierende (halbquantitative) Messungen aus. Der Apparat war im wesentlichen derselbe wie in Fig. 1, mit dem Unterschied, dass nicht gerührt wurde.

Die aktive Wismutnitratlösung bereitete ich in der Weise, dass ich aus einem alten Radiobleipräparate elektrolytisch das *RaE* abschied und dasselbe in konzentrierter Salpetersäure löste. Zu dieser

Lösung gab ich portionsweise soviel festes Wismutnitrat, bis die Lösung annähernd gesättigt wurde. Die Lösung wurde nun filtriert und mit Wasser so lange verdünnt, bis ein wenig Niederschlag erschien. Nach erneuertem Filtrieren brachte ich die Lösung mit einem Wismutamalgam in Berührung. Nach beendetem Austausch wurde das Quecksilber des Amalgams abdestilliert, der Wismutregulus in HNO_3 gelöst und das Wismut durch H_2S gefällt. Den Niederschlag breitete ich nach dem Trocknen in einer flachen Metallschale aus und mass die Aktivität desselben in einem β-Elektroskop.

Aus der wässerigen Lösung schlug ich das Bi_2S_3 unmittelbar nieder und behandelte dasselbe wie vorher.

Die Aktivität der Niederschläge wurde mehrere Tage lang täglich gemessen und so ermittelt, dass die Halbwertszeit in der Tat 5 Tage beträgt.

Aus den Daten der Aktivitätsmessungen war leicht zu berechnen, wieviel von dem Amalgamwismut ausgetauscht (gelöst) wurde. Die Grösse der Berührungsoberfläche war 11 cm². Tabelle 3 enthält die Resultate. Die in der letzten Kolumne stehenden Werte beziehen sich ebenfalls auf ein gesättigtes Amalgam.

Tabelle 3.

Wismutgehalte und Menge		Dauer des Versuches Stunden	Aus dem Amalgam-Wismut wurde ausgetauscht g	Ausgetauschtes Wismut pro Quadratzentimeter und pro Sekunde g	G
des Amalgams	der wässerigen Lösung				
0·627 g Wismut in 10 cm³ Quecksilber	20 cm³ einer 0·25 molaren $Bi(NO_3)_3$-Lösung	39	0·31	$0{\cdot}2 \times 10^{-6}$	$0{\cdot}64 \cdot 10^{-6}$
	23 cm³ einer 0·4 molaren $Bi(NO_3)_3$-Lösung	23	0·30	$0{\cdot}36 \times 10^{-6}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
	20 cm³ einer 0·4 molaren $Bi(NO_3)_3$-Lösung	14	0·24	$4{\cdot}7 \times 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-6}$

Nachdem in diesen Versuchen nicht gerührt wurde, kann auch der letzte Wert von G nicht als der maximale angesehen werden und demzufolge kann nur soviel behauptet werden, dass $G > 1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$.

Die Versuche habe ich mit Hilfe des van 't Hoff-Fonds der Kgl. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam angefangen und mit Hilfe der Ungarischen Landeskommission zur Förderung der Naturwissenschaften fortgesetzt.

Die kinematographischen Aufnahmen wurden durch die Ung. Pädagogische Filmfabrik ausgeführt.

Budapest, Chemisches Institut der kgl. ungarischen Tierärztlichen Hochschule.

Die Kinetik der Verseifung des Glyoxaltetracetats.

Von

Anton Skrabal und **Emmerich Gitschthaler.**

(Eingegangen am 19. 6. 27.)

Im Anschluss an unsere Messungen über die Hydrolyse von Acylacetalen einwertiger Aldehyde [1]) haben wir nunmehr auch einen zweiwertigen Aldehyd herangezogen und als solchen den einfachsten, das Glyoxal gewählt.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Verseifung der Acetale war von vornherein zu erwarten, dass die Hydrolyse des Glyoxaltetracetats unter Abspaltung je eines Moleküls Essigsäure über folgende Zwischenprodukte verläuft:

$$\underset{\text{I}}{\begin{matrix} CH(OCOCH_3)_2 \\ \cdot \\ CH(OCOCH_3)_2 \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{II}}{\begin{matrix} CH(OH)(OCOCH_3) \\ \cdot \\ CH(OCOCH_3)_2 \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{III}}{\begin{matrix} CHO \\ \cdot \\ CH(OCOCH_3)_2 \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{IV}}{\begin{matrix} CHO \\ \cdot \\ CH(OH)(OCOCH_3) \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{V}}{\begin{matrix} CHO \\ \cdot \\ CHO \end{matrix}}$$

wo I → II und III → IV als Esterverseifungen durch $H^{\cdot}$ und OH' beschleunigt werden und bei messbarem Verlauf der Verseifung das Tempo angeben, während unter letzteren Bedingungen die Reaktionen II → III und IV → V relativ rasch verlaufen, so dass sich der Gesamtvorgang ohne die Konstanten dieser Reaktionen kinetisch darstellen lässt. Die Reaktionen der Halbacetale II und IV sind ferner intramolekulare Vorgänge, die in ihrer Geschwindigkeit von $H^{\cdot}$ und OH' nicht beeinflusst werden.

In den Gebieten der Messbarkeit lässt sich alsdann die Verseifung des Glyoxaltetracetats durch die zweistufige Reaktion:

$$\begin{matrix} CH(OCOCH_3)_2 \\ \cdot \\ CH(OCOCH_3)_2 \end{matrix} + H_2O \xrightarrow{k_1} \begin{matrix} CHO \\ \cdot \\ CH(OCOCH_3)_2 \end{matrix} + 2\,CH_3COOH$$

$$\begin{matrix} CHO \\ \cdot \\ CH(OCOCH_3)_2 \end{matrix} + H_2O \xrightarrow{k_2} \begin{matrix} CHO \\ \cdot \\ CHO \end{matrix} + 2\,CH_3COOH$$

---

[1]) A. Skrabal und Mitarbeiter, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 290 (1921); **103**, 451 (1923); **111**, 109 (1924); **122**, 357 (1926).

beschreiben, deren Theorie in grundlegenden Untersuchungen von R. Wegscheider[1]) entwickelt wurde.

Unsere Zeitversuche an der Hydrolyse des Glyoxaltetracetats haben dieses zweistufige Schema experimentell verifiziert. Sie haben ferner innerhalb der Messgenauigkeit die Konstanz der nach Äquivalenten ($2\,CH_3COOH = 1$ Äquivalent) berechneten Konstanten k_{ae} ergeben. Hieraus folgt nach den Darlegungen von R. Wegscheider für die Geschwindigkeitskonstanten des Stufenschemas: $k_1 = 2k_{ae}$ und $k_2 = k_{ae}$. Zugleich ist k_1 die Konstante der Reaktion I → II und k_2 die der Reaktion III → IV.

Unsere Messungen haben ferner ergeben, dass die Glyoxalacetate neben einer Verseifung durch Wasserstoffion und Hydroxylion auch eine messbare Wasserverseifung oder unkatalysierte Reaktion zeigen. Für alle drei Arten der Verseifung erwies sich das betreffende k_{ae} als konstant. Damit ist gesagt, dass nach allen drei Reaktionswegen die reaktionsfähige Gruppe $(CH_3COO)_2CH$ in dem Tetracetat $[(CH_3COO)_2CH]_2$ und in dem Diacetat $(CH_3COO)_2CH.CHO$ mit derselben Geschwindigkeit reagiert. Nach den Erfahrungen, welche man bisher an den Estern mehrwertiger Alkohole[2]), die bei ihrer Verseifung keine isomeren Zwischenprodukte ergeben, gemacht hat, war das vorauszusehen. Die Ester mehrwertiger Geminole verhalten sich also in dieser Hinsicht nicht anders als die Ester mehrwertiger Alkohole. Die Ester des zweiwertigen Alkohols $CH_2(OH)\cdot CH_2(OH)$ und die des zweiwertigen Bigeminols $CH(OH)_2 . CH(OH)_2$ zeigen die Gleichheit der Gruppengeschwindigkeit in den beiden Verseifungsstufen und damit den einfachen Reaktionsverlauf.

Das Glyoxaltetracetat haben wir aus Glyoxalsulfat nach den Angaben von Hermann O. L. Fischer und C. Taube[3]) bereitet. Wurde zur Veresterung käufliches Essigsäureanhydrid verwendet, so musste die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet werden, sie setzte von selbst ein, wenn ein Anhydrid benutzt wurde, das durch Destillation[4]) gereinigt worden war. Für die gütige Überlassung einer Probe Glyoxalsulfat sind wir der J. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Uerdingen und Herrn Geheimrat Dr. E. ter Meer zu Dank verpflichtet.

---

[1]) Monatsh. f. Chemie **36**, 471 (1915). Siehe auch A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. f. Chemie **41**, 374 (1920).

[2]) Literatur bei A. Skrabal und M. Zlatewa, Monatsh. f. Chemie **47**, 39 (1926).

[3]) Ber. chem. Ges. **59**, 851 (1926).

[4]) K. J. P. Orton und M. Jones, Journ. Chem. Soc. London **101**, 1720 (1912).

Wir haben unsere Messungen bei 25° in wässerigem Medium vorgenommen. Die Löslichkeit des Glyoxaltetracetats beträgt nur rund 0·008 Mole pro Liter. Überdies wird es vom Wasser schlecht benetzt, so dass kräftiges Schütteln erforderlich war, um es in Lösung zu bringen.

Wir geben nunmehr die Messungen wieder. Am Kopf eines jeden Zeitversuches findet sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Molen pro Liter angegeben. Zeiteinheit ist die Minute. Die erste Tabelle enthält eine Verseifung durch Salzsäure. Der laufende Säuretiter findet sich unter T, der durch Titration von 100 cm³ mit 0·1 n-Baryt und Phenolphtalein ermittelt wurde. Aus der laufenden Äquivalentkonzentration $(a-x)_{ae}$ wurde die monomolekulare Konstante k'_{ae} mit gemeinen Logarithmen berechnet.

Tabelle 1. $0{\cdot}005[CH(OCOCH_3)_2]_2 + 0{\cdot}0125\ HCl$.

$t_2 - t_1$	T	$(a-x)_{ae}$	$10^4 k'_{ae}$
—	0·01309	0·00971	—
600	0·01516	0·00867	0·82
790	0·01742	0·00754	0·77
660	0·01905	0·00673	0·75
1430	0·02215	0·00518	0·79
3850	0·02737	0·00257	0·79
1830	0·02876	0·00187	0·75
3800	0·03067	0·00092	0·81

Unbeschadet des weitgehenden Ablaufes der Reaktion und der Berechnung der Konstanten von Intervall zu Intervall ist das k'_{ae} innerhalb der Messfehler konstant, woraus das Konstantenverhältnis $k_1 : k_2 = 2:1$ folgt.

Von den weiteren Versuchen in salzsaurer Lösung, die alle mit der gleichen Esterkonzentration gemacht wurden, geben wir nur die Resultate in Tabelle 2 wieder. Die auf natürliche Logarithmen reduzierte Äquivalentkonstante ist mit k_{ae} bezeichnet.

Tabelle 2.

HCl	$10^4 k'_{ae}$ gef.	$10^4 k_{ae}$ gef.	$10^4 k_{ae}$ ber.
0·00625	0·50	1·15	1·20
0·0125	0·78	1·79	1·72
0·025	1·19	2·74	(2·74)

Aus den Zahlen der Tabelle ist zu ersehen, dass das k_{ae} mit der Salzsäurekonzentration nicht proportional, sondern langsamer an-

steigt. Hieraus ist auf eine messbare Wasserverseifung zu schliessen. Wir haben daher auch einen Versuch ohne Katalysatorsäure angestellt (Tabelle 3).

Tabelle 3. $0{\cdot}005[(CH_3COO)_2CH]_2$.

$t_2 - t_1$	T	$(a-x)_{ae}$	$10^4 k'_{ae}$
—	0·00040	0·00980	—
1460	0·00236	0·00882	0·31
1710	0·00424	0·00788	0·29
1680	0·00598	0·00701	0·30
2370	0·00805	0·00598	0·29
1980	0·00961	0·00520	0·31
7020	0·01371	0·00315	0·31
4230	0·01550	0·00225	0·35
2820	0·01648	0·00176	0·38

Die Wiederholung der Messung führte zu demselben Ergebnis. Die Koeffizienten k'_{ae} sind zu Anfang der Reaktion konstant, ganz gegen Ende steigen sie ein wenig an. Es lässt sich rechnerisch leicht zeigen, dass dieser Anstieg auf die Beschleunigung der Reaktion durch das $H^{\cdot}$ der gebildeten Essigsäure zurückzuführen ist. Über die Wasserverseifung lagert sich hier die saure Verseifung zu einem merklichen Ausmasse. Aus den Anfangswerten folgt im Mittel $k'_{ae} = 0{\cdot}30 \,.\, 10^{-4}$ und hieraus die Äquivalentkonstante der Wasserverseifung:

$$k_{wae} = 0{\cdot}69 \,.\, 10^{-4}.$$

Aus ihr und aus der Konstanten des Versuches mit 0·025 HCl berechnet sich für die Äquivalentkonstante der sauren Verseifung:

$$k_{sae} = 0{\cdot}00820.$$

Aus den beiden Konstanten berechnen sich für die Konstante k_{ae} der übrigen Versuche die in Tabelle 2 angegeben Werte. Sie stimmen mit den beobachteten Werten genügend überein.

Aus beiden Konstanten folgt ferner, dass bei der Azidität:

$$[H^{\cdot}] = \frac{0{\cdot}69 \,.\, 10^{-4}}{0{\cdot}00820} = 0{\cdot}0084$$

die unkatalysierte und die durch Wasserstoffion katalysierte Reaktion gleich rasch verlaufen. Die monomolekulare Konstante beträgt hier $10^4 k_{ae} = 2 \,.\, 0{\cdot}69 = 1{\cdot}38$.

Das Vorliegen einer Wasserverseifung im Versuch der Tabelle 3 ergibt sich auch aus Tabelle 4. Hier wurde die Azidität durch Natriumacetat noch weiter herabgedrückt.

Tabelle 4.

$0.005\ [(CH_3COO)_2CH]_2 + 0.05\ CH_3COONa.$

$t_2 - t_1$	T	$(a-x)_{ae}$	$10^4 k'_{ae}$
—	0·00109	0·00946	—
1550	0·00437	0·00782	0·53
1320	0·00660	0·00670	0·51
1420	0·00877	0·00562	0·54
1480	0·01065	0·00468	0·54
1430	0·01211	0·00395	0·51
2900	0·01449	0·00276	0·54
4260	0·01683	0·00159	0·59

Die Geschwindigkeit ist dieselbe, die geringe Differenz zwischen den Konstanten der Tabelle 4 und denen der Tabelle 3 ist auf „Elektrolytwirkung“ zurückzuführen.

Aus der Konstanz von k'_{ae} in Tabelle 4 folgt, dass auch zu Anfang der Reaktion, wo $[H^\cdot]$ am kleinsten ist, die alkalische Verseifung noch langsam gegenüber der Wasserverseifung ist. Hieraus ergibt sich für die Äquivalentkonstante der alkalischen Verseifung als obere Grenze 5000.

Durch Natronlauge wird das Glyoxaltetracetat sehr rasch verseift, in einer Borsäure-Boratlösung ist seine alkalische Verseifung bequem messbar. Werden Ester und Borat in äquivalenten Mengen zur Reaktion gebracht, und setzt man die Hydroxylionkonzentration dem $NaBO_2$ direkt, dem HBO_2 verkehrt proportional, was in genügender Annäherung der Fall ist[1], so gilt:

$$\frac{dx}{dt} = K\frac{(a-x)^2}{c+x}$$

oder integriert:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1}\left\{(a+c)\left[\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1}\right] - \ln\frac{a-x_1}{a-x_2}\right\},$$

wo a die Anfangskonzentration des Borats und c die der Borsäure bedeutet.

In unseren Messungen wurden die Analysenproben (100 cm³) mit Glycerin fixiert und die Glycerinborsäure mit Zehntelbaryt gegen den Titrierexponenten 8·7 titriert.

[1]) Über die Dissoziation der Borsäure siehe J. M. Kolthoff und R. Bosch, Rec. Trav. **46**, 180 (1927).

Tabelle 5. $0.005\,[(CH_3COO)_2CH]_2 + 0.02\,NaBO_2 + 0.02\,HBO_2$.

$t_2 - t_1$	T	$(a-x)_{ae}$	$10^2 K_{ae}$
—	0·02181	0·00910	—
4	0·02317	0·00842	2·5
6	0·02487	0·00757	2·7
9	0·02652	0·00674	2·3
12	0·02830	0·00585	2·6
15	0·02995	0·00503	2·7
18	0·03141	0·00403	2·8
21	0·03245	0·00378	2·5

Tabelle 6. $0.005\,[(CH_3COO)_2CH]_2 + 0.02\,NaBO_2 + 0.04\,HBO_2$.

$t_2 - t_1$	T	$(a-x)_{ae}$	$10^2 K_{ae}$
—	0·04025	0·00988	—
6	0·04139	0·00931	2·1
12	0·04353	0·00824	2·5
18	0·04543	0·00729	2·0
24	0·04746	0·00627	2·2
30	0·04950	0·00525	2·5
36	0·05102	0·00449	2·2
42	0·05224	0·00388	2·2
18	0·05337	0·00332	2·4

Das Generalmittel aus beiden Messungen ist $10^2 K_{ae} = 2{\cdot}4$. Reduziert man auf $[OH'] = 1$ unter Benutzung von $5{\cdot}7 \cdot 10^{-10}$ für die Dissoziationskonstante der Borsäure und 10^{-14} für das Ionenprodukt des Wassers, so folgt für die Äquivalentkonstante der alkalischen Verseifung:

$$k_{a\,ae} = 1370.$$

Aus diesem Werte und dem der Wasserkonstante folgt, dass selbst gegen Ende der Reaktion der Tabelle 6 die Wasserverseifung gegen die alkalische Verseifung zu vernachlässigen ist. Die alkalische Verseifung verläuft somit in den Reaktionen der Tabellen 5 und 6 isoliert.

Erst bei $[OH'] = 5{\cdot}10^{-8}$ oder $[H^{\cdot}] = 2{\cdot}10^{-7}$ verseift unser Ester durch Hydroxylion und durch Wasser allein gleich rasch. Alsdann ist die Konstante wieder $k_{ae} = 2 \cdot 0{\cdot}69 \cdot 10^{-4} = 1{\cdot}38 \cdot 10^{-4}$. Das Verseifungsminimum oder Stabilitätsmaximum liegt bei $p_H = 4{\cdot}4$.

Für die Verseifung des Glyoxaltetracetats nach dem Stufenschema ergeben unsere Messungen die Konstanten:

	k_w	k_s	k_a
Erste Stufe:	0·000138	0·01640	2740
Zweite Stufe:	0·000069	0·00820	1370

Geschwindigkeitsbestimmend ist für die erste Stufe die Reaktion I → II, für die zweite die Reaktion III → IV, d. h. die Bildung der beiden Halbacetale.

In der Literatur findet man häufig die Feststellung, dass die Geschwindigkeit der Esterverseifung im wesentlichen von der Säurekomponente, aber nur unwesentlich von der Alkoholkomponente des Esters abhängig ist. Das trifft zu, wenn die Konstanten der Ester einander nahestehender Alkohole, wie z. B. Äthylalkohol und p-Propylalkohl, verglichen werden. Es trifft nicht mehr zu, wenn man die Ester sehr verschiedener Alkohole miteinander vergleicht.

Aus der jüngsten Zeit liegen diesbezügliche Messungen vor. Die Tabelle 7 ($A = CH_3CO$) enthält die Verseifungskonstanten der Essigsäureester von primären, sekundären und tertiären Alkoholen, gesättigten und ungesättigten Alkoholen, aliphatischen und aromatischen Alkoholen, einwertigen und mehrwertigen Alkoholen, Enolen und Phenolen, primären und sekundären Bigeminolen, einwertigen und zweiwertigen Bigeminolen. Weil die Ester verschiedenwertiger Alkohole miteinander verglichen werden sollen, sind die Gruppenkonstanten, d. h. die auf einen Äthersauerstoff reduzierten Konstanten k_s^1 und k_a^1 angegeben. Sie gelten für das wässrige Medium, 25° und die Minute als Zeiteinheit. Die eingeklammerten Werte sind auf 25° extrapoliert, die anderen sind entweder bei dieser Temperatur gemessen oder auf 25° interpoliert worden.

Die unter „Autor“ mit L bezeichneten Werte sind Mittelwerte aus der Literatur, die mit S bezeichneten sind aus dem Grazer Institute, die Messungen am Vinylacetat sind noch unveröffentlicht. Die sauren Konstanten k_s^1 des Phenylacetats und Benzylacetats sind Mittelwerte aus unseren Messungen und denen von R. C. Smith und H. A. Paterson[1]).

Die Buchstaben unter „Autor“ bedeuten:

D. H. = W. A. Drushel und J. W. Hill, Amer. Journ. of Science **30**, 72 (1910);

M. = Jul. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 186, 485 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 81 (1909); **67**, 257 (1909);

O. = H. Olsson, Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution, Lund 1927;

P. = M. H. Palomaa, Ann. Acad. scient. Fennicae Ser. A, Tom. IV, No. 2 (1913) und Tom. V, No. 4 (1914).

---

1) Journ. Chem. Soc. **127**, 940 (1916).

Tabelle 7.

Ester	k_s^1	Autor	k_a^1	Autor
CH_3OA	0·00680	P.	10·74	L.
CH_3CH_2OA	0·00658	P.	6·46	L.
$CH_3(CH_2)_2OA$	0·00680	P.	6·03	O.
$(CH_3)_2CHOA$	0·00360	O.	1·78	O.
$CH_3(CH_2)_3OA$	0·00660	P.	5·47	O.
$(CH_3)_2CHCH_2OA$	0·00662	D. H.	4·93	O.
$(CH_3)(C_2H_5)CHOA$			1·12	O.
$(CH_3)_3COA$	0·00740	O.	0·116	O.
$(CH_3)_2CH(CH_2)_2OA$			4·90	O.
$(C_2H_5)_2CHOA$			(0·480)	O.
$(CH_3)_2(C_2H_5)COA$			(0·0526)	O.
$(CH_3)(C_2H_5)_2COA$	0·0731	O.	(0·0243)	O.
$(CH_3)_2(CH_3CH_2CH_2)COA$	0·0283	O.	0·0483	O.
$CH_2:CHOA$	0·00813	S.	620·	S.
$CH_2:CHCH_2OA$			12·73	O.
$CH_2:CH(CH_2)_2OA$			(8·10)	O.
$(CH_3)_2(CH_2:CH)COA$			(0·0848)	O.
C_6H_5OA	0·00464	S. u. S. P.	82.0	S.
$C_6H_5CH_2OA$	0·00582	S. u. S. P.	13·93	O.
$(C_6H_5)(CH_3)CHOA$			(4·76)	O.
$(C_6H_5)(C_2H_5)CHOA$			(2·91)	O.
$AO(CH_2)_2OH$	0·00485	P.	(14·34)	P.
$AO(CH_2)_2OCH_3$	0·00483	P.	(12·40)	P.
$AO(CH_2)_2OC_2H_5$	0·00476	P.	(11·64)	P.
$AO(CH_2)_3OH$	0·00599	P.	9·87	O.
$AO(CH_2)_3OCH_3$	0·00574	P.	(7·02)	P.
$AO(CH_2)_3OC_2H_5$	0·00579	P.	(6·66)	P.
$AO(CH_2)_2OA$	0·00470	M.	16·3	M.
$C(CH_2OA)_4$	0·00432	S.	20·5	S.
$CH_2(OA)_2$	0·00402	S.	476·0	S.
$CH_3CH(OA)_2$	0·00325	S.	48·0	S.
$(AO)_2CH.CHO$	0·00410	S.	685·0	S.
$(AO)_2CH.CH(OA)_2$	0·00410	S.	685·0	S.

Die Tabelle enthält sogut wie alles bekannte Material über Essigsäureester unter den oben erwähnten Messverhältnissen. Nicht aufgenommen sind die Acetate vom einigen Ketonalkoholen (Palomaa) und gechlorten Alkoholen (W. A. Drushel und G. R. Bancroft[1]), weil von ihnen bloss die saure Verseifung vorliegt, und die von mehrwertigen Alkoholen mit ungleichen Gruppen, von denen sich die Gruppenkonstanten noch nicht mit Sicherheit angeben lassen.

[1]) Journ. Amer. Science [4] **44**, 371 (1917).

Die Zahlen der Tabelle lassen erkennen, dass die saure Konstante k_s^1 eine geringere Variationsbreite aufweist als die alkalische k_a^1. Während letztere sich mit der Natur der Alkoholkomponente des Essigsäureesters bis auf das 28000-fache verändert, variiert erstere nur bis auf das 22-fache. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich, wenn man die Konstanten der Ester verschiedener Carbonsäuren und desselben Alkohols miteinander vergleicht, nur ist hier die Variationsbreite von k_a^1 eine noch grössere.

Die Zusammenhänge[1], die für das k_a^1 gelten, sind ziemlich durchsichtig. Die alkalische Gruppenkonstante wächst mit der Häufung der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel und mit der Säurestärke der Alkoholkomponente des Esters, Raumerfüllung um den Äthersauerstoff und Spannungszustände in der Molekel beeinflussen sie in entgegengesetztem Sinne. Am deutlichsten ist der Einfluss der Säurestärke und der Raumerfüllung. Wegen letzterer verseifen die Ester tertiärer Alkohole am langsamsten, die Ester der Phenole, obwohl deren Hydroxyl gleichfalls tertiär gebunden ist, verseifen hingegen rasch, weil die Phenole sehr viel saurer sind als die Alkohole. Ungefähr gleich sauer sind Phenole und Enole. Wenn das Vinylacetat rascher verseift als das Phenylacetat, so ist dies auf die geringere sterische Behinderung der Verseifung des ersteren zurückzuführen. Sehr rasch verseifen die Acetate der Geminole, was mit der erheblichen Säurestärke ihrer Halbacetate in Zusammenhang steht. Wie die Hydroxysäuren und die acetylierten Hydroxysäuren stärker sauer sind als ihre Stammsäuren, so müssen auch die Geminole und ihre Halbacetate eine grössere Säuredissoziationskonstante haben als die Alkohole. Der Vergleich der k_a^1 von Methylendiacetat und Äthylidendiacetat erweist den hemmenden Einfluss der Raumerfüllung. Die beiden Acetate stehen zueinander in demselben Verhältnis wie die Ester primärer und sekundärer Alkohole. Die Gleichheit von k_a^1 der beiden Acetate des Glyoxals erweist einerseits, dass die beiden Alkohole II und IV ungefähr gleich sauer sind, andererseits, dass die Verseifung ihrer Ester I und III in gleichem Ausmasse sterisch behindert ist.

Viel weniger durchsichtig sind die Gesetzmässigkeiten, die die saure Verseifung beherrschen. Von den beiden Einflüssen, Säureeinfluss und sterischer Einfluss, dominiert der letztere. Die Ester sekundärer Alkohole verseifen daher in der Regel langsamer als die der primären. Dagegen verseifen die Ester tertiärer Alkohole sehr

[1] Vgl. A. Skrabal und M. Zlatewa, Monatsh. f. Chemie 47, 39 (1926).

rasch, diese Ester verhalten sich in Ansehung der sauren Verseifung „ätherartig"[1].

Ein Wort ist noch über die Wasserverseifung zu sagen. Sie ist für die angeführten Ester gering, d. h. das k_w^1 derselben ist kleiner oder von ungefähr gleicher Grössenordnung wie die Minimalgeschwindigkeit $2\sqrt{w k_s^1 k_a^1}$, wo w das Ionenprodukt des Wassers bedeutet. Eine erhebliche Wasserverseifung zeigen nur das Vinylacetat und die beiden Glyoxalacetate. Ihre k_w^1 sind 0·0000068 bzw. 0·000034. Das Verhältnis $k_w^1 : 2\sqrt{w k_s^1 k_a^1}$ wird also grösser, wenn man in der folgenden Zusammenstellung:

$$CH_3COOCH_2CH_3 \rightarrow CH_3COOCH:CH_2$$
$$(CH_3COO)_2CHCH_3 \rightarrow (CH_3COO)_2CHCH:O$$
$$(CH_3COO)_2CHCH_3 \rightarrow (CH_3COO)_2CHCH(OCOCH_3)_2$$

vom linksstehenden Ester zum rechtsstehenden übergeht, ganz in Übereinstimmung mit den Gesetzmässigkeiten, welche wir bereits dargelegt haben[2].

Anders geartet als die Verseifungen der Acetate I → II und III → IV sind die Reaktionen der Halbacetale II → III und IV → V. Letztere Reaktionen stehen in Zusammenhang mit dem vor kurzem von C. Faurholt[3] untersuchten Zerfall der Kohlensäurehalbester, welcher als zweite Reaktionsstufe die Verseifung der Kohlensäurevollester begleitet:

$$(CH_3)_2CO_3 + NaOH = NaCH_3CO_3 + CH_3OH \quad (1)$$
$$NaCH_3CO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + CH_3OH. \quad (2)$$

C. Faurholt hat gezeigt, dass die Reaktion (2) abermals in zwei Stufen verläuft. Die erste Stufe ist die monomolekulare, von der Azidität unbeeinflusste Spaltung von CO_2 bzw. Alkohol aus dem Halbester, die zweite die Hydratisierung des Kohlendioxyds. Bei geringer Alkoholkonzentration, also in wässrigem Medium, ist die erste Stufe geschwindigkeitsbestimmend. Die monomolekulare Konstante in unseren Einheiten, aber für 0°, ist 0·0055, woraus für 25° als wahrscheinlicher Wert etwa 0·033 folgt.

Die Reaktion (1) ist eine Esterverseifung. Die Konstante der alkalischen Verseifung für 25° ist nach Messungen aus unserem Institute[4] $k_a = 7$ bzw. $k_a^1 = 3{\cdot}5$.

[1] A. Skrabal und A. M. Hugetz, Monatsh. f. Chemie **47**, 17—34 (1926).

[2] A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. f. Chemie **46**, 559—571 (1925).

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 72, 85, 211, 227 (1927).

[4] Monatsh. f. Chem. **38**, 305 (1917) und **45**, 95 (1924).

Aus den Darlegungen von Faurholt könnte man schliessen, dass dieses unser Messergebnis nach Aufklärung der Reaktion (2) durch Faurholt einer Korrektur bedürftig wäre. Tatsächlich bleiben unsere Resultate aufrecht. Massgebend ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten von (1) und (2). Die Reaktion (1) wurde nun von uns bei rund $[OH'] = 10^{-4}$ gemessen, woraus für die Konstante der Reaktion (1) $7 \cdot 10^{-4}$ folgt, eine Geschwindigkeit, die also klein ist gegenüber der Geschwindigkeit 0·033 der Reaktion (2). Die Kleinheit dieses Verhältnisses folgt rechnerisch aus der heutigen Kenntnis der Kinetik beider Reaktionen (1) und (2). Seinerzeit (1917) haben wir auf die Kleinheit des Verhältnisses aus dem Umstande geschlossen, dass sich die Reaktion

$$R_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O = 2NaHCO_3 + 2ROH$$

ohne Rüchsichtnahme auf die Zwischenstufe $NaRCO_3$ kinetisch genügend genau beschreiben liess.

Die Folgerungen, die wir an die rasche Durcheilung der Zwischenstufe $NaRCO_3$ schon damals knüpften, sind dieselben, zu welchen nunmehr auch Faurholt nach Messung der Reaktion (2) gelangt ist: Die rasche Reaktion (2) kann keine Esterverseifung sein — als solche würde sie sehr viel langsamer verlaufen müssen[1] —, sie muss vielmehr eine intramolekulare Zerfallsreaktion sein.

Wir haben uns aber mit dieser Vermutung über die Natur der raschen Reaktion (2) nicht begnügt, sondern sie in folgenden Arbeiten experimentell gestützt.

Zunächst haben wir schon 1917 vorausgesagt, dass, wenn der intramolekulare Charakter des raschen Vorganges (2) zutreffend ist, bei der Hydrolyse der Orthokohlensäureester und der Orthocarbonsäureester ähnliche Verhältnisse sich wiederfinden müssen: Auf einen messbaren Verseifungsvorgang muss eine rasche intramolekulare Reaktion folgen.

Diese Voraussage haben wir dann an folgenden hydrolytischen Reaktionen[2]:

$$HC(OC_2H_5)_3 \rightarrow HC(OH)(OC_2H_5)_2 \dashrightarrow HCO(OC_2H_5) \rightarrow HCOOH$$

$$CH_3C(OC_2H_5)_3 \rightarrow CH_3C(OH)(OC_2H_5)_2 \dashrightarrow CH_3CO(OC_2H_5) \rightarrow CH_3COOH$$

$$C(OC_2H_5)_4 \rightarrow C(OH)(C_2H_5)_3 \dashrightarrow CO(C_2H_5)_2 \rightarrow CO(OH)(C_2H_5) \dashrightarrow CO_2$$

sowie an zahlreichen Acetalhydrolysen (X = Alkyl oder Acyl):

[1] Faurholt schätzt die Konstante der alkalischen Verseifung von $NaCH_3CO_3$ auf Grund unserer Messungen an den Dicarbonsäureestern zu 10^{-7}. Bei $[OH'] = 10^{-4}$ würde somit die Verseifungsgeschwindigkeit 10^{-11} betragen, ein Wert, der gegenüber 0·033 verschwindend klein ist.

[2] Skrabal und Mitarbeiter, Monatsh. f. Chemie **42**, 9 (1921); **45**, 19, 95, (1924).

$$R'R''C(OX)_2 \rightarrow R'R''C(OH)(OX) -|\!\!\rightarrow R'R''CO$$

experimentell bestätigt. Die Reaktionen $-|\!\!\rightarrow$ sind intramolekulare Vorgänge und ihre Geschwindigkeit ist von $H^{\cdot}$ und OH' unabhängig. Sie verlaufen relativ rasch, wenn die durch $H^{\cdot}$ bzw. OH' katalysierten Verseifungsreaktionen $\rightarrow$ mit messbarer Geschwindigkeit vor sich gehen. Ganz zweifellos folgt letzteres aus der Hydrolyse der Mischacetale[1], wie z. B. $CH_2(OCH_3)(OC_2H_5)$, in ihrer Beziehung zur Hydrolyse der entsprechenden Reinacetale.

Endlich haben wir in einem Falle nicht nur aufgezeigt, dass die Reaktion des spontanen Zerfalls der Halbacetale unkatalysiert verläuft, sondern wir haben auch ihren Geschwindigkeitskoeffizienten der Grössenordnung nach festgestellt. Wenn nämlich die Verseifung des Vollacetals zu Halbacetal in ihrer Geschwindigkeit durch Vergrösserung von $[H^{\cdot}]$ bzw. $[OH']$ immer rascher gemacht wird, dann kann schliesslich ein Punkt eintreten, wo Bildung und Zerfall des Halbacetals von gleicher Grössenordnung werden, was aber nur dann möglich ist, wenn eben der Zerfall des Halbacetals ein unkatalysierter Vorgang ist. Dieses Gleichwerden von Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit des Halbacetals ist bei der Verseifung des Methylendiacetats $CH_2(OCOCH_3)_2$ in entsprechend stark alkalischer Lösung zu beobachten[2]. Aus unseren Messungen haben wir für die monomolekulare Zerfallskonstante des $CH_2(OH)(OCOCH_3)$ auf einen Wert geschlossen, der etwas kleiner als 0·5 ist. Das ist eine ähnliche Grössenordnung wie der Wert 0·033 von Faurholt für die Zerfallskonstante des Kohlensäurehalbmethylesters.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die monomolekularen Konstanten $\rightarrow$ der Reaktionen vom Typus

$$>C<^{OH}_{OX} \rightleftarrows >C=O+XOH \tag{3}$$

alle von gleicher oder ähnlicher Grössenordnung sind.

Dass die Reaktion $\rightarrow$ des Vorganges (3) intramolekular und nicht etwa unter Mitwirkung von Wasser als unkatalysierte Verseifung oder Wasserverseifung nach

$$>C<^{OH}_{OX} + H_2O \rightarrow > C(OH)_2 + XOH$$

$$>C(OH)_2 \rightarrow > C = O + H_2O$$

verläuft, folgt aus der Hydrolyse des Kohlenoxydacetals $C(OC_2H_5)_2$

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 109 (1924); **122**, 357 (1926).

[2] A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 290 (1921).

von H. Scheibler[1]). Letztere führt zu Kohlenoxyd und nicht zu $C(OH)_2$, das sich zu Ameisensäure umlagern würde.

In ganz gleicher Weise bilden — wie Faurholt zeigen konnte — die Kohlensäurehalbester Kohlendioxyd und nicht Kohlensäure. Letztere entsteht erst sekundär durch Hydratisierung des CO_2.

Wir haben dann ferner gezeigt, dass auch die inverse Reaktion $\leftarrow$ des „Halbacetalgleichgewichtes“ (3) ein relativ rascher, auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren verlaufender Vorgang ist, was aus zahlreichen Beobachtungen hervorgeht[2]). Die der Acetalhydrolyse entgegengesetzte Reaktion der Acetalisierung hat man sich daher in der Weise verlaufend zu denken, dass der Aldehyd mit dem Alkohol nach einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht zu Halbacetal reagiert, worauf letzteres unter dem katalytischen Einfluss von Säuren mit Alkohol zu dem Vollacetal veräthert.

Während die relativ grosse Zerfallsgeschwindigkeit der Halbacetale auf die Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls und die intramolekulare Natur der Reaktion zurückzuführen ist, hat ihre grosse Bildungsgeschwindigkeit nach (3) $\leftarrow$ in der Carbonyldoppelbindung ihre Begründung. Daher auch die rasche Bildungsgeschwindigkeit von Alkalialkylcarbonat aus Alkoholat und Kohlendioxyd und die Synthese von $NaO.C.OC_2H_5$ aus Natriumäthylat und Kohlenoxyd im Hochdruckautoklaven (H. Scheibler, loc. cit.).

Die Ergebnisse der von C. Faurholt angestellten Untersuchungen über die Eigenschaften der Kohlensäurehalbester stehen also im besten Einklange mit den aus unseren Messungen der Hydrolyse der Acetale erschlossenen Eigenschaften der Halbacetale.

Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolyse des Glyoxaltetracetats bei 25° untersucht, die drei Konstanten der sauren, der alkalischen und der Wasserverseifung gemessen und das Stufenschema der Hydrolyse aufgeklärt.

Es wurden an der Hand der Essigsäureester mit verschiedener Alkoholkomponente die Zusammenhänge zwischen Verseifungsgeschwindigkeit und chemischer Konstitution dargelegt.

Es wurde gezeigt, dass die von C. Faurholt studierten Eigenschaften der Kohlensäurehalbester mit denen der Halbacetale sich decken.

[1]) Literatur bei A. Skrabal u. M. Belavić, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 451 (1923).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **59**, 1022 (1926).

Graz, Chemisches Institut der Universität.

Bücherschau.

Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Ein Hilfsbuch für Chemiker und Ingenieure von H. Mark. Mit 328 Abbildungen, 73 Tabellen im Text und einer Doppeltafel, 528 Seiten. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1926.

Das Buch, das der Verfasser bescheiden einen ersten literarischen Versuch nennt, enthält alles, was ein Chemiker mit einiger physikalischer Vorbildung erlernen muss, um eine Röntgenapperatur aufzustellen und zu betreiben, und um die Röntgenspektrogramme nach verschiedenen Gesichtspunkten auszuwerten. Trotz der umfangreichen Literatur auf diesem Gebiet hat es eine einheitliche Bearbeitung des gesamten Stoffes in rein didaktischer Absicht noch nicht gegeben, oder doch jedenfalls nicht in der Ausführlichkeit, die einen Verzicht auf das Durcharbeiten anderer Werke vorläufig und bis zu einem gewissen Grade überhaupt gestattet, — womit ein sehr grosser Vorteil gewonnen ist. So ist für den Anfänger, der sich in den Gegenstand vertiefen will, ein wirkliches Hilfsbuch entstanden und nicht ein Lehrbuch, das eine Übersicht gewährt, oder ein Handbuch für den Erfahrenen.

Welche Vorkenntnisse notwendig sind, darüber vermeidet der Verfasser im Vorwort eine genaue Formulierung; es sind eben die Elemente der Elektrizitätslehre und der Optik, wie sie ein jeder leicht erlernt, aber schon nicht die der Kristallographie, an der der Chemiker und wohl auch der Ingenieur in seiner Ausbildung meist ganz vorbeigeht. Gerade die Erklärung der kristallographischen Grundbegriffe ist besonders gelungen.

In der Kristallstrukturanaylse nämlich und in der Bestimmung von Kristallanordnungen und Teilchengrössen sieht der Verfasser die wichtigste Anwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Zur Durchführung von quantitativen Gitterbestimmungen sind Kenntnisse aus der Strukturlehre und der Interferenztheorie erforderlich, und hiervon handeln zwei ausführliche Kapitel, in denen auch die zahlreichen mathematischen Entwicklungen für den Nichtphysiker verständlich sind. Diese Kapitel sind besonders reichhaltig mit instruktiven Figuren und Tabellen versehen. An die theoretischen Erörterungen schliesst sich dann die Anweisung zur praktischen Ausführung von Kristallstrukturanalysen und zur Bestimmung von Kristallitanordnungen und Teilchengrössen an.

Die andere Verwendung der Röntgenstrahlen in der Chemie, die chemische Spektralanalyse, wird im Anschluss an das Kapitel über die praktische Spektroskopie verhältnismässig kurz behandelt, und zwar sicherlich mit Recht. Die Hoffnung, dass hier einmal eine ziemlich allgemein anwendbare praktische Methode entstehen könnte, hat sich nicht erfüllt. Über gewisse Spezialmethoden, die allerdings im Einzelfalle sehr wertvoll sein können, ist die Entwicklung nicht hinausgekommen. Der Verfasser wägt die Möglichkeiten der Emissionsmethode und der Absorptionsmethooe von Glocker und Frohnmeyer kritisch gegeneinander ab.

Die in der Reihenfolge am Anfang stehenden Kapitel des Buches behandeln die experimentelle Technik der Erzeugung und der Spektroskopie der Röntgenstrahlen und die grundlegenden physikalischen Befunde darüber. Hier werden die wichtigsten Hochspannungsanlagen, alle Röhrenmodelle von Bedeutung und die wichtigsten Spektro-

graphenmodelle besprochen. Diese Kapitel sind vor allem durch die praktischen Ratschläge wertvoll, die der Verfasser aus seiner eigenen experimentellen Erfahrung gibt.

Das ganze Buch ist fraglos die beste Einführung in das schwierige Gebiet der praktischen Röntgenmethoden. *Günther.*

Die brautechnischen Untersuchungsmethoden von F. Pawlowski. Bearbeitet von Dr. Doemens. 3. Auflage. R. Oldenburg, München und Berlin 1927. Preis geh. M. 10.50, geb. M. 12.—.

Das schon aus seinen früheren Auflagen bekannte Buch umfasst sämtliche Untersuchungen, die in einem Brauereilaboratorium vorkommen können, also nicht bloss diejenigen, welche sich auf das Ausgangsmaterial, wie Gerste, Malz, Hopfen, Hefe und Wasser, auf den Betrieb und das fertige Bier beziehen, sondern auch auf alle Hilfsstoffe, die in einer Brauerei notwendig sind, wie technisches Paraffin, Schmieröl, Kautschukwaren, Heizmaterialien und Motorenbetriebsstoffe. Die einzelnen Untersuchungsmethoden sind kritisch ausgewählt, so dass das Buch den Anforderungen in der Praxis voll genügt. Es dürfte sich bis späterer Gelegenheit empfehlen, bei der Besprechung der Methoden der Schmieröluntersuchung neben dem vorzüglichen Werke von Holde auch noch auf die Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln, herausgegeben vom Verein deutscher Eisenhüttenleute, Gemeinschaftsstelle Schmiermittel, hinzuweisen. Der an und für sich hohe Wert des Buches würde wohl noch gesteigert werden, wenn trotz der vorzüglichen Inhaltsübersicht auch noch ein Sachregister der nächsten Auflage beigegeben würde. *H. Bauer.*

Handbuch der Mineralchemie von C. Doelter und H. Leitmeier, Band IV, 2. Hälfte, 9. Lieferung (Bogen 21—30). Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. Geh. M. 8.—.

Die neueste Lieferung des grossen Werkes bringt vor allem den sehr ausführlichen Artikel von C. Hlawatsch über Aluminiumsulfate. Die einschlägigen Mineralien und Kunstprodukte sind in jeder Richtung eingehend behandelt; dem Referenten erscheint es aber fraglich, ob es bei dem doch vorwiegend mineralogischen Charakter des Handbuches empfehlenswert sein dürfte, so sehr in die Einzelheiten z. B. der praktischen Anwendung der Aluminiumsulfate zu gehen. Die grosse Breite der Darstellung wird alsdann leicht zu einer Gefahr für die Einheitlichkeit des Werkes. *W. Eitel.*

The problem of physico-chemical periodicity by E. S. Hedges and J. E. Myers. Mit einem Vorwort von Prof. F. G. Donnan. Edward Arnold & Co., London 1926.

Die Verfasser machen den Versuch, die grosse Anzahl physikalisch-chemischer Periodizitäten zu sammeln und für ihre Erklärung einen einheitlichen Gesichtspunkt zu finden. Die zahlreichen Erscheinungen dieser Art, zerstreut und gelegentlich nicht beachtet, werden hier ziemlich vollständig aufgeführt; aus diesem Grunde ist das Büchlein brauchbar und lesenswert, zumal die Autoren dazu eigene Versuche bringen, auch im experimentellen Teil etwas ausführlicher. Es sei erwähnt, welche Gruppen von Periodizitäten unterschieden werden: Statische Periodizität (die periodische Eigenschaft als Funktion anderer Eigenschaften als Zeit und Entfernung, als Beispiel periodische Opaleszenz bei der Verdünnung kolloider Systeme); periodische Strukturen (Liesegangsche Ringe); Zeitperiodizitäten (periodische Metallauflösung, periodische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd); elektrochemische Periodizitäten. Die Folge solcher Vollständigkeit ist in diesem Fall, dass ziemlich heterogenes Material zusammengetragen wird und Ref. kann den Versuch, einen einheitlichen Gesichtspunkt zur Erklärung zu finden, nicht als ge-

glückt betrachten. Die theoretische Darstellung der periodischen Vorgänge als Folge von Oberflächenkräften und metastabilen Oberflächenzuständen ist reichlich allgemein gehalten. Sie ist in den von den Verfassern studierten Beispielen der periodischen Auflösung von Metallen als sehr wahrscheinlich anzusprechen, bedürfte aber doch noch einer eingehenden Analyse. Ihre Anwendung auf solche Vorgänge, wie Liesegangsche Ringe oder periodische Opaleszenz, ist zunächst noch dunkel und auch kaum am Platze. Für die Liesegangschen Ringe zumal wird es immer klarer, dass hier die Ursache in einem durch Diffusionsvorgänge gestörten chemischen Gleichgewicht besteht, wie Wo. Ostwald u. a. zeigten. *A. Kuhn.*

Die elektrolytische Wasserüberführung und ihre Bedeutung für die Theorie der wässerigen Lösungen von Heinrich Remy. Fortschritte der Chemie, Physik und physikalische Chemie, Band 19, Heft 2. 72 Seiten mit 9 Figuren. Gebr. Borntraeger, Berlin 1927. Geh. M. 5.60.

Den Hauptinhalt des Heftes bildet eine Übersicht der bisher veröffentlichten eigenen Untersuchungen des Verfassers über elektrolytische Wasserüberführung und ihren Zusammenhang mit der Theorie der Elektrolyte und der Ionenkonstitution. Die wichtigsten Feststellungen anderer Autoren werden ebenfalls diskutiert, desgleichen das Wenige, was bisher in theoretischer Beziehung über die Frage gesagt werden kann. Dieses Wenige lässt sich in den Satz zusammenfassen, dass die Tatsache der Wasserüberführung bei der Elektrolyse mit allen bisher vorgeschlagenen Auffassungen über die Konstitution der Elektrolytlösungen verträglich ist, also nicht für die eine und gegen die andere entscheidet, in Übereinstimmung mit dem Umstande, dass bisher überhaupt kein prinzipieller Widerspruch zwischen den heute als „klassische“ und als „moderne“ Elektrolyttheorie bezeichneten Auffassungen gefunden worden ist, der zu einer experimentellen Entscheidung benutzt werden könnte. *C. D.*

Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure von Dr.-Ing. Bruno Waeser (Band XII der technischen Fortschrittsberichte, herausgegeben von Prof. Rassow). 131 Seiten und 24 Abbildungen. Dresden und Leipzig 1927. Geh. M. 7.—, geb. M. 8.20.

Die Schrift gliedert sich in einen kürzeren wirtschaftlichen und einen längeren technischen Teil. Wenn der wirtschaftliche, richtiger statistische Teil nur ein unklares Bild von der neueren Entwicklung der besprochenen Industrien gibt, so ist das zum kleineren Teil Schuld des Verfassers. Behandelt er doch das Chaos der Inflationsjahre und bricht in dem Augenblick ab, wo die Währungen der wichtigsten Produktionsländer wieder fest zu werden begannen.

Der technische Teil behandelt kurz, aber klar und kritisch alle wichtigen Neuerungen des Gebietes, so besonders die neueren Konstruktionen von Röstöfen, das Leverkusener Verfahren der Schwefelsäuregewinnung aus Gips, das Schmiedelverfahren, die Sulfatgewinnung aus den Kalilöserückständen. Die zahllosen Patente und Vorschläge, die zu keinem praktischen Ergebnis geführt haben, sind mit grosser Sachkenntnis gesichtet. In einigen Fällen weiss der Verfasser sogar anzugeben, warum anscheinend aussichtsvolle Vorschläge schliesslich gescheitert sind, was besonders schwer zu erfahren ist, weil die Beteiligten gewöhnlich weniger gern darüber reden, als über wirkliche oder angebliche Erfolge.

Dass eine Anzahl Angaben und Tabellen an zwei und mehr Stellen der Schrift wiederkommen, muss in einer so kurzen Darstellung als bedauerliche Belastung angesehen werden. *A. Finkelstein.*

Die Massanalyse von Dr. J. M. Kolthoff. Erster Teil. 254 Seiten mit 20 Abbildungen. Julius Springer. Berlin 1927. Geh. M. 10.50.

In diesem neuen Buch entwickelt der ungemein fleissige Verfasser die theoretischen Grundlagen der Massanalyse, wie sie sich für die vielen verschiedenen Fälle aus der „klassischen“ Theorie der Elektrolytdissoziation ableiten lassen. Er hat nicht versucht, an deren Stelle die „moderne“ Theorie einzuführen, obwohl er der Ansicht ist, dass sie eine bessere Einsicht in das Verhalten der starken Elektrolyte gebe. Damit hat er die richtige Wahl getroffen, denn die moderne Theorie würde zu sehr komplizierten Formeln führen und ist ja auch noch nicht hinreichend weit entwickelt, um auf Elektrolytgemische mit Sicherheit angewendet werden zu können.

Es werden zunächst allgemein Ionenumsetzungen, Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten von Elektrolytgemischen besprochen; dann folgt der Verlauf der Titration bei Fällung, Neutralisation und Komplexbildung, das Verhalten von Oxydatoren und Reduktoren, die Indikatoren, die Titrierfehler, Reaktionsgeschwindigkeit, Adsorptionseffekte bei Fällungen, die Anwendung auf organische Substanzen, ein kleiner Abschnitt über Haltbarkeit der Lösungen und eine allgemeine methodische Übersicht. Ein Anhang bringt noch Tabellen über Dissoziationskonstante, Löslichkeitsprodukte, Komplexbeständigkeiten und Normalpotentiale. Hier fallen einige falsche Zahlen auf. Als zweite Dissoziationskonstante der Schwefelsäure wird $3 \cdot 10^{-2}$ angegeben statt $1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$, für Oxalsäure die beiden Konstanten $3{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$ und $3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ statt der richtigen Werte $5{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$ und $6{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$, für die zweite Stufe der Weinsäure sogar $9 \cdot 10^{-5}$ statt $2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$.

Im ganzen betrachtet ist das Buch recht gründlich und sorgfältig abgefasst und berücksichtigt weitgehend die Literaturangaben, auch wenn diese etwas versteckt und nur dem Spezialisten bekannt sind. Es wird dem praktischen Analytiker, wenn er es nicht etwa wegen der vielen Formeln, die aber nicht zu vermeiden sind, zu schwer finden sollte, in allen vorkommenden Fragen nützliche Aufklärung über die Grundlagen seiner Verfahren geben. *C. D.*

Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe von Dr. ing. Dr. phil. Josef Reitstötter. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927.

Der vorliegende Sonderdruck aus der von R. E. Liesegang herausgegebenen kolloidchemischen Technologie, die noch nicht vollständig vorliegt, verfolgt, wie Verfasser in der Einleitung sagt, rein praktische Zwecke, und zwar sind im wesentlichen die technisch anwendbaren Verfahren beschrieben. Theoretisches ist kurz gehalten, auch die Hinweise auf die rein wissenschaftlichen Verfahren. Das Buch erfüllt genau den Zweck, den Verfasser verfolgt: das zu geben, was der Praktiker sucht und braucht. Zu fast jedem Verfahren ist die Literaturangabe gegeben, so dass bei eingehenderem Studium leicht das nötige gefunden werden kann. In glücklicher Weise sind alle die vor 1909 erschienenen Verfahren, die ausführlich Svedberg darstellte, ausgeschieden, bzw. nur kurz erwähnt; dafür bringt Verfasser fast alle neueren Verfahren z. T. nach der Patentliteratur. Vielleicht hätten aber doch die Patentzitate ausführlicher behandelt werden sollen, da Bräuer-D'Ans „Fortschritte“ nicht überall vorhanden sein dürfte und die Beschaffung der Patentschriften oft Zeitverlust bedeutet.

Es wird begrüsst, dass Autoren-, Sach- und Patentregister angefügt sind. Ref. kann, als selbst mit der technischen Herstellung von Kolloiden beschäftigt, das Buch allen, die auf diesem Gebiet tätig sind, empfehlen. *A. Kuhn.*

Die Katalyse in der organischen Chemie von P. Sabatier, nach der zweiten französischen Auflage übersetzt von B. Finkelstein, mit einem Literaturnachweis für die Jahre 1920 bis 1926, bearbeitet von H. Häubner. 466 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1927. Geb. M. 24.—.

Zwei Drittel des Buches sind eine wortgetreue Übersetzung der zweiten französischen Auflage von Sabatiers bekanntem Buch. Derjenige, der die kinetisch-katalytische Literatur verfolgt hat, kennt diese bereits vor mehreren Jahren erschienene Zusammenfassung von Sabatier schon. Es genügt deshalb zu sagen, dass darin vorzugsweise die präparative Seite der Katalyse behandelt wird. Hinsichtlich der theoretischen Seite ist zu bemerken, dass die Darstellung eine ganz andere Zergliederung erfahren müsste, um als modern gelten zu können. Dieser Teil lebt noch vollständig in einer vergangenen Zeit, was vielleicht am deutlichsten in den beiden Kapitelüberschriften zum Ausdruck kommt: „Physikalische Theorie der Katalyse“ und „Chemische Theorie der Katalyse“.

Die Übersetzung des Buches würde sich zweifellos heute nicht mehr gelohnt haben, wenn der Verlag nicht den riesigen Fortschritten im Tatsachenmaterial und auch in der Erkenntnis der katalytischen Prozesse dadurch Rechnung getragen hätte, dass er der Darstellung Sabatiers Ergänzungen und Literaturnachweise in sehr übersichtlicher Form für die Zeit nach 1920 angefügt hätte. Der Umfang dieser Nachweise beträgt rund 150 Seiten. Es handelt sich dabei um eine kurze Wiedergabe des Inhalts etwa im Stile des Zentralblattes. Der erste Teil beschäftigt sich mit den zusammenfassenden Übersichten. Dann folgen die Theorien, schliesslich die Herstellungsverfahren der Katalysatoren; angefügt ist eine Patentübersicht. Der eigentlich chemisch präparative Teil ist nun wieder wie bei Sabatier zergliedert: Reduktion, Oxydation, Dehydrierung, Dehydratisierung, Kondensation, Zersetzungskatalysen, Halogenanlagerung. Am Schluss der einzelnen Kapitel finden sich wieder Patentübersichten. Das Ganze ist ein Bericht und enthält keine kritische Würdigung des Gewichts der einzelnen Arbeiten. Es hätte wohl manches stärker hervorgehoben zu werden verdient; gerade der physikalische Chemiker wird dies als Mangel empfinden. Andererseits ist es natürlich auch ein Vorteil, dass alles das vollständig sich vorfindet, was unter der Überschrift Katalyse erschienen ist. Sehr Vieles, was im nahen Zusammenhang mit der Katalyse steht, hat keine Aufnahme gefunden. Darin kommt der Grundcharakter des Sabatierschen Buches nochmals zum Ausdruck.

Als Nachschlagebuch darf es in keiner chemischen Bibliothek fehlen. *M. Kröger.*

Unterrichtsprobleme in Chemie und chemischer Technologie im Hinblick auf die Anforderungen der Industrie von Prof. Dr. Wolf Joh. Müller, Wien. (J. Springer, Berlin 1927.) 17 Seiten.

Verfasser behandelt ein zur Zeit sehr aktuelles Thema. Nach Schilderung der verschiedenen Ansichten, die über die Gestaltung des chemisch-technologischen Unterrichts bestehen (Ost, Duisberg, Bernthsen, Schrauth, Binz und Berl) gibt Verfasser eine klare Umschreibung der modernen chemischen Technologie und empfiehlt dann nach besonderem Hinweis auf das amerikanische „Chemical engineering“ die zusammenfassende Behandlung aller allgemeinen, immer wiederkehrenden technischen Operationen in einer „Allgemeinen chemischen Technologie“, die dem chemisch-technischen Unterricht an die Spitze gestellt werden soll. Dieser und andere vom Verfasser entwickelte Vorschläge werden sicherlich grossem Interesse begegnen. *Fr. Hein.*

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

128. BAND, 5./6. HEFT

MIT 12 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1927

Ausgegeben September 1927
Printed in Germany